FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

145. BAND

DRITTES HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 145 — Heft 3

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Ulbricht, H., Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen. Mit 3 Textabbildungen 161

Suseela, B., Oxydation of Thiocyanate by Alkaline Ferricyanide 175

Lang, W., und **E. Mader,** Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Raumluft. Mit 2 Textabbildungen 179

v. Schivizhoffen, E., Bestimmung von Phenol in Salicylsäure. Mit 2 Textabbildungen 184

Castiglioni, A., Papierchromatographie von Saccharin-Dulcinmischungen . . 188

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen.

Von
HANS ULBRICHT.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. Dezember 1954.)

Bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen erfordert die Berechnung des Luftauftriebsunterschiedes die Berücksichtigung der konstruktiven Eigenheiten. Die möglichen Fehler werden mit Hilfe von Formeln und Zahlenbeispielen aus der Praxis analytischer Wägungen dargestellt. Das Verhalten gleich- und ungleicharmiger Waagen wird miteinander verglichen.

I. Allgemeines über den Luftauftrieb.

Jede Wägung ist mit einer Reihe von Fehlern behaftet, welche physikalischer, technologischer und meßtechnischer Art sind. Die Kenntnis dieser Fehler und ihre Berücksichtigung ist besonders bei Feinwägungen von Bedeutung. Einer dieser Fehler wird durch den Luftauftrieb verursacht, sofern die Wägung nicht im Vakuum erfolgt.

Für Feinwägungen werden meist Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen verwendet. Hierbei findet ein Vergleich zweier scheinbarer Massen (Tauchgewicht) in Luft statt. Für die Gewichte, deren gesetzliche Einheit die wahre Masse ist, muß daher deren jeweilige *scheinbare Masse* ermittelt werden, welche gleich der (wahren) Masse, vermindert um den Luftauftrieb, ist. Die Berücksichtigung der Luftauftriebsunterschiede zwischen Gewichten und Wiegegut ist bekannt[5, 6]. Darüber hinaus muß jedoch der Einfluß des Luftauftriebes in Zusammenhang mit der Waagenkonstruktion, besonders mit den Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen, berücksichtigt werden.

Zunächst sei einiges Grundsätzliches über den Vergleich zweier Massen angeführt. Werden zwei Massen m_w und m_v ungleicher Dichten ϱ und σ in Luft von der Dichte λ verglichen, so gilt für den Gleichgewichtszustand der Waage die Bedingung

$$m_w\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right)=m_v\left(1-\frac{\lambda}{\sigma}\right). \tag{1}$$

Hierin sind m_w die Masse des Wiegegutes, m_v die Masse der Gewichtsstücke (Vergleichsmasse), ϱ die Dichte des Wiegegutes m_w, σ die Dichte der Gewichtsstücke m_v, λ die Dichte der Luft.

Gl. (1) besagt, daß die *scheinbaren* Massen von Wiegegut und Vergleichsmasse einander gleich sind.

Setzt man

$$m_w = m_v + \Delta m, \tag{2}$$

worin Δm der Luftauftriebsunterschied ist, so folgt hierfür

$$\Delta m = m_v \frac{\lambda(\sigma - \varrho)}{\sigma(\varrho - \lambda)}. \tag{3}$$

Wählt man $m_v = 1$ g und multipliziert mit dem Faktor 1000, so ergibt sich

$$\Delta m = 1000\, m_v \frac{\lambda(\sigma - \varrho)}{\sigma(\varrho - \lambda)} \tag{3a}$$

in mg/g oder in Promille von m_v. Dies gilt entsprechend für alle folgenden Berechnungen.

Um die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Δm zu veranschaulichen, diene ein Beispiel.

Beispiel 1.

Die Vergleichsmasse m_v sei 1 g mit der Dichte $\sigma = 8{,}4$ g/ml (z. B. Messing). Das Wiegegut habe die Dichte $\varrho = 0{,}53$ g/ml (z. B. Lithium). Die Luftdichte betrage 0,0013 g/ml.

Nach Gl. (3a) wird

$$\Delta m = \frac{1000 \cdot 0{,}0013\,(8{,}4 - 0{,}53)}{8{,}4\,(0{,}53 - 0{,}0013)} = 2{,}304 \text{ mg}.$$

Der Luftauftriebsunterschied beträgt somit $2{,}304\,^0/_{00}$.

Für die weiteren Ausführungen seien analytische Wägungen als Vergleichsbeispiele herangezogen. Die Genauigkeit der Ermittlung der Masse des Wiegegutes sei bei der Halbmikro-Analyse zu $\Delta m_e = \pm 0{,}03$ mg festgelegt. Angesichts der Vielzahl der möglichen und häufig nicht vermeidbaren Wägefehler kann für den Luftauftriebsunterschied nur ein Bruchteil des genannten Fehlers zugelassen werden. Er sei zu $\Delta m_e/3 = \pm 0{,}01$ mg festgelegt.

In dem Beispiel wäre der Fehler daher unzulässig groß. Einen guten Vergleich bietet die Gegenüberstellung der Luftauftriebsunterschiede mit den Fehlergrenzen nach der Eichordnung für Feingewichte[1, 5].

Die weitere Betrachtung bezieht sich auf den Einfluß des Luftauftriebes bei gleich- und ungleicharmigen Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen.

II. Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen.

Die Konstruktionen zweier Waagen seien gegenübergestellt:

1. Gleicharmige Balkenwaage, bei welcher das Wiegegut auf der einen, die Vergleichsmassen (Gewichte) auf der anderen Seite des Waagebalkens angeordnet sind,

2. ungleicharmige Balkenwaage, bei welcher das Wiegegut sowie Zusatz-Schaltgewichtseinrichtung auf ein und derselben Seite und ein festes

Gegengewicht auf der anderen Seite des Waagebalkens angeordnet sind. Die Gewichtsabstimmung erfolgt in der Weise, daß so viele Gewichte abgehoben werden, bis die Waage einen Gleichgewichtszustand erreicht.

Abb. 1 zeigt schematisch eine gleicharmige Balkenwaage mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtung. Die Konstruktion ist massensymmetrisch, d. h. der Schwerpunkt *P* des Waagebalkens liegt auf der Mittelsenkrechten zur Schneidenlinie. Alle mit dem Waagebalken fest verbundenen Teile haben beiderseits der Mittelschneide *M* gleiche Masse und Dichte; Gehänge, Bügel, Schalen usw. haben zusammen beiderseits ebenfalls gleiche Masse und Dichte. In entlastetem Zustande ist der Waagebalken in waagerechter Lage der Schneidenlinie im Gleichgewicht.

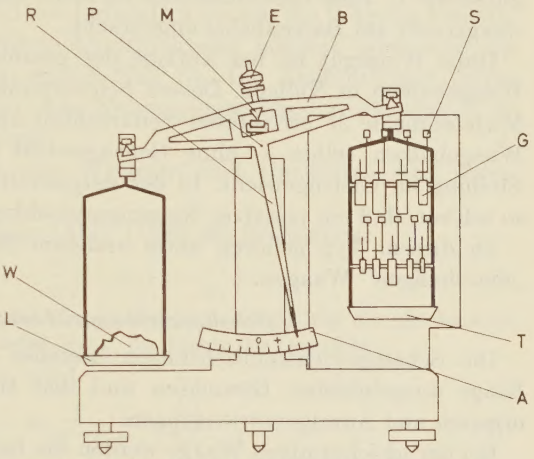


Abb. 1. *Gleicharmige Balkenwaage* mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtung.

Zu diesem Typ gehören die meisten Feinwaagen, besonders jene für Analysen- und Feinstwägungen höchster Genauigkeit. In der in Abb. 1 dargestellten Lage ist das Wiegegut schwerer als die Gewichte.

Abb. 2 stellt eine ungleicharmige Balkenwaage mit Schalt- und

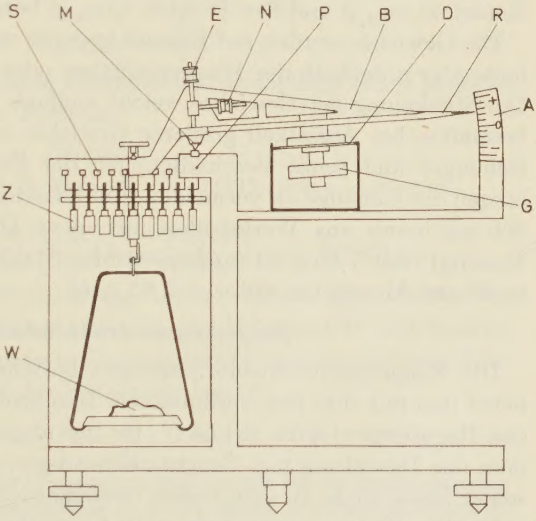


Abb. 2. *Ungleicharmige Balkenwaage* mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtung (sogenannte „einschalige" Waage). *A* Skala für Neigungsgewichtsanzeige; *B* Waagebalken; *D* Dämpfung und Feuchtigkeitsausgleich; *E* Reguliergewicht für Empfindlichkeit (Balkenneigung); *G* Gegengewichte; *L* Wiegegutschale; *M* Mittelschneide; *N* Reguliergewicht für Nullpunktseinstellung; *P* Schwerpunkt des Waagebalkens nebst den mit ihm fest verbundenen Bauelementen; *R* Zeiger; *S* Schaltgewichtseinrichtung; *T* Gewichtsschale; *W* Wiegegut; *Z* Schaltgewichte, Zusatzgewichte.

Neigungsgewichtseinrichtung dar. Der Balken ist unsymmetrisch, die Schaltgewichtseinrichtung S ist an derselben Balkenseite, wie die Wiegegutschale L. Eine Gewichtsschale ist nicht vorhanden. Der Zeiger R ist waagerecht am Balkenhebel angebracht.

Ohne Wiegegut ist bei Auflage der gesamten Schaltgewichte Z der Waagebalken in Nullage. Dessen Schwerpunkt P liegt auf einer in der Mittelschneide M errichteten Senkrechten auf die Schneidenlinie. Der Waagebalken selbst — ohne Gegengewicht G — ist in waagerechter Stellung im Gleichgewicht. In der dargestellten Lage ist das Wiegegut so schwer, daß ein positiver Neigungsausschlag vorhanden ist.

Zu diesem Typ gehören unter anderem die modernen sogenannten „einschaligen" Waagen.

Schaltgewichtseinrichtungen.

Die Schaltgewichtseinrichtungen bestehen aus den als Reiter oder Ringe ausgebildeten Gewichten und den Hebelwerken mit Einstellorganen und Anzeigevorrichtungen.

Bei der gleicharmigen Waage werden die Gewichte als Gegengewichte G mit den Massen m_g ($m_{g1,2}$) und den Dichten $\sigma_g(\sigma_{g1,2})$ bezeichnet, während bei der ungleicharmigen Waage die Gewichte als Zusatzgewichte Z mit den Massen $m_z(m_{z1,2})$ und den Dichten $\sigma_z(\sigma_{z1,2})$ bezeichnet werden.

Die Gewichte werden auf Kämme gesetzt, welche an den Bügeln oberhalb oder unterhalb der Waagengehänge oder Schalen angeordnet sind. Die Stückelung der Gewichte weicht vielfach von der üblichen[2] ab, um besonders bei Aufsetzen größerer Gewichte einseitige Belastungen des Gehänges und somit Beschädigungen der Endschneiden sowie Pendelungen der Gehänge zu vermeiden. Analytische Gewichte bestehen bis zu 200 mg herab aus Werkstoffen mit einer Dichte von 8,4 g/ml (z. B. Messing) oder 7,86 g/ml (nichtrostender Stahl). Kleinere Gewichte sind meist aus Aluminium mit $\sigma = 2{,}65$ g/ml.

Neigungsgewichtseinrichtungen.

Die Neigungsgewichtseinrichtungen bestehen aus dem Waagebalken nebst den mit ihm fest verbundenen Bauelementen, wie dem Zeiger R, den Reguliergewichten E und N, bei der ungleicharmigen Waage außerdem der Dämpfung mit Feuchtigkeitsausgleich, sofern dieser bezüglich seiner Masse nicht zu dem festen Gegengewicht G gerechnet wird.

Die Einrichtung basiert bekanntlich auf der Tatsache, daß der Schwerpunkt P bei Balkenneigung seitlich auswandert und somit ein Gegendrehmoment entsteht[3, 4].

Der Einfluß der Konstruktion des Waagebalkens und seiner Bauelemente in Zusammenhang mit dem Luftauftrieb wird in Abschnitt IV behandelt. Für die Beispiele seien die Waagebalken aus Leichtmetall mit der Dichte $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml angenommen.

III. Luftauftrieb ohne Balkenneigung.

Neigungsgewichtsanzeige gleich Null.

Zunächst wird der Einfluß des Luftauftriebes auf die Wägung betrachtet, wenn nur die Schaltgewichtseinrichtung benutzt wird und die Neigung des Waagebalkens gleich Null ist. Die Ausführungen gelten daher allgemein für Waagen ohne Neigungsgewichtseinrichtungen, d. h. für sogenannte „Nullwägungen".

Die scheinbaren Massen von Wiegegut und Gewichten sind daher einander gleich.

Für die gleicharmige Waage (Abb. 1) gilt die Bedingung:

$$m_{w1}\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right)=m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right). \tag{4}$$

Hierin sind m_{w1} die Masse des Wiegegutes (Index 1 gilt für die gleicharmige Waage), m_g die Masse der Gewichte und σ_g die Dichte der Gewichte.

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w1}=m_g\frac{\varrho}{\varrho-\lambda}\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right). \tag{5}$$

Setzt man

$$m_{w1}=m_g+\Delta m_1, \tag{6}$$

worin Δm_1 die Luftauftriebsverbesserung ist, so folgt hierfür

$$\Delta m_1=m_g\frac{\lambda}{\varrho-\lambda}\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right). \tag{7}$$

Die von Gl. (3) abweichende Schreibweise ermöglicht einen besseren Vergleich mit den folgenden Formeln.

Beispiel 2.

$m_g = 100$ g; $\sigma_g = 8{,}4$ g/ml (z. B. Messing); $\lambda = 0{,}0012$ g/ml; $\varrho = 0{,}5$ g/ml.
Nach Gl. (7) ist

$$\Delta m_1 = 100\,\text{g}\,\frac{1000^{*}\cdot 0{,}0012\ \text{g ml}}{(0{,}5-0{,}0012)\ \text{g ml}}\left(1-\frac{0{,}5\ \text{g ml}}{8{,}4\ \text{g ml}}\right)=+\,226{,}257\ \text{mg}.$$

Die Masse des Wiegegutes ist nach Gl. (6) $m_{w1} = 100\,\text{g} + 226{,}257\,\text{mg} = 100{,}226\,257$ g

Für die ungleicharmige Waage (Abb. 2) sind Wiegegut W und Zusatzgewichte Z auf der einen, das feste Gegengewicht G auf der anderen Seite des Balkens angeordnet und die Bedingung lautet:

$$m_{w2}\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right)+m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)=m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right). \tag{8}$$

Hierin sind m_{w2} die Masse des Wiegegutes (Index 2 gilt für die ungleicharmige Waage), m_z die Masse der Zusatzgewichte Z, σ_z die Dichte der Zusatzgewichte Z. m_g die Masse des festen Gegengewichtes G und σ_g die Dichte des Gegengewichtes G,

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w2}=\frac{\varrho}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)-m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{9}$$

Setzt man analog Gl. (6)

$$m_{w2}=m_g-m_z+\Delta m_2, \tag{10}$$

* Siehe Bemerkung zu Gl. (3a).

worin Δm_2 die Luftauftriebsverbesserung ist, so folgt hierfür

$$\Delta m_2 = \frac{\lambda}{\varrho - \lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right) - m_z\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{11}$$

Bei den Waagen dieses Typs, den sogenannten „einschaligen" Waagen, wird vielfach nicht das Zusatzgewicht m_z, sondern sein Komplement m_{za} angezeigt, d. h. $m_{za} = m_{z\max} - m_z$, wobei $m_{z\max}$ die Summe aller Zusatzgewichte Z ist. Diese ist vielfach gleich dem Gegengewicht G.

Statt Gl. (9) ergibt sich

$$m_{w2} = \frac{\varrho}{\varrho - \lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right) - \left(m_{z\max} - m_{za}\right)\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)\right] \tag{9a}$$

und weiter

$$m_{w2} = m_g - (m_{z\max} - m_{za}) + \Delta m_2, \tag{10a}$$

woraus analog Gl. (11)

$$\Delta m_2 = \frac{\lambda}{\varrho - \lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right) - \left(m_{z\max} - m_{za}\right)\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_z}\right)\right] \tag{11a}$$

wird.

Werden ungleicharmige Waagen mit je einer Schaltgewichtseinrichtung auf *jeder* Balkenseite ausgerüstet, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$m_{w2}\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right) + m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right) = m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right) + m_{g1}\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_{g1}}\right). \tag{8b}$$

Hierin sind m_{g1} die Masse der Zusatzgewichte auf der Gegengewichtsseite and σ_{g1} die Dichte der Masse m_{g1}.

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w2} = \frac{\varrho}{\varrho - \lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right) + m_{g1}\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_{g1}}\right) - m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{9b}$$

Setzt man

$$m_{w2} = m_g + m_{g1} - m_z + \Delta m_2, \tag{10b}$$

so folgt für die Luftauftriebsverbesserung

$$\Delta m_2 = \frac{\lambda}{\varrho - \lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right) + m_{g1}\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_{g1}}\right) - m_z\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{11b}$$

Beispiel 3.

$m_g = 200$ g; $\sigma_g = 8{,}4$ g/ml (z. B. Messing); $m_z = 100$ g; $\sigma_z = 7{,}86$ g/ml (z. B. nichtrostender Stahl); $\lambda = 0{,}0012$ g/ml; $\varrho = 0{,}5$ g/ml.

Nach Gl. (11) ist

$$\Delta m_2 = \frac{1000 \cdot 0{,}0012}{0{,}5 - 0{,}0012}\left[200\left(1-\frac{0{,}5}{8{,}4}\right) - 100\left(1-\frac{0{,}5}{7{,}86}\right)\right] = 227{,}241 \text{ mg}.$$

Die Masse des Wiegegutes ist nach Gl. (10)

$$m_{w2} = 200 \text{ g} - 100 \text{ g} + 227{,}241 \text{ mg} = 100{,}227\,241 \text{ g}.$$

Ein Vergleich der Beispiele 2 und 3 zeigt, daß sich die Masse des Wiegegutes ohne Berücksichtigung der Luftauftriebsverbesserungen in beiden Fällen zu $m_w = 100$ g ergeben würde. Bei Berücksichtigung des Luftauftriebes ergibt sich die Masse für

Beispiel 2 zu $m_{w1} = 100{,}226\,257$ g und für
Beispiel 3 zu $m_{w2} = 100{,}227\,241$ g.

Die Nichtberücksichtigung des Luftauftriebes würde in beiden Fällen bei Feinwägungen, z. B. bei der Analyse, unzulässige Fehler verursachen. Darüber hinaus verursacht aber auch der durch die abweichenden Konstruktionen der Waagen bedingte Unterschied einen bei analytischen Wägungen unzulässig großen Fehler.

$$\Delta\Delta m = \Delta m_2 - \Delta m_1 = 227{,}241 - 226{,}257 = 0{,}984 \text{ mg}.$$

Bei der Makro-Analyse, wobei die Ableseeinheit meist 0,1 mg beträgt, entspricht dieser Unterschied $\Delta\Delta m$ 9,84 Einheiten. Bei der Halbmikro-Analyse, wobei der zulässige Fehler $\Delta m_e = \pm 0{,}03$ mg angenommen wurde, würde $\Delta\Delta m$ das 32,8fache von Δm_e erreichen.

Die Beispiele veranschaulichen die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Waagenkonstruktionen bei der Ermittlung des Luftauftriebes.

Bruchgrammgewichte weisen, wie bereits in Abschnitt II erwähnt wurde, andere Dichten auf, als die größeren Gewichte. Um das Wägen zu erleichtern, können die Bruchgramme von Schaltgewichtseinrichtungen so justiert werden, daß sie bei mittlerer Luftdichte (z. B. $\lambda_0 = 0{,}0012$ g/ml) die gleiche scheinbare Masse haben wie ein Gewicht von der Dichte der übrigen Gewichte (z. B. $\sigma_g = 8{,}4$). Hieraus ergibt sich, daß man bei der mittleren Luftdichte so handeln kann, als ob alle Gewichte gleiche Dichte hätten. Weicht die Luftdichte von diesem mittleren Wert nicht wesentlich ab, so können hierdurch entstehende Fehler meist vernachlässigt werden. Dies sei an einem Beispiel veranschaulicht.

Beispiel 4.

Zwei Gewichte zu 100 mg mit $\sigma_g = 2{,}65$ g/ml (Al) haben bei $\lambda_0 = 0{,}0012$ g/ml die gleiche scheinbare Masse wie Gewichte mit $\sigma_0 = 8{,}4$ g/ml (Messing). Ist die Luftdichte $\lambda_1 = 0{,}0011$ g/ml, so wird der entstehende Fehler $\Delta m = +0{,}0052$ mg, während bei $\lambda_2 = 0{,}0013$ g/ml $\Delta m = -0{,}0052$ mg wird. Das heißt, die Aluminiumgewichte erscheinen zu schwer bzw. zu leicht.

Der entstehende Fehler ist bei der Makro- und Halbmikro-Analyse vernachlässigbar, während er bei der Mikro-Analyse unter Umständen berücksichtigt werden muß.

Mitunter haben die ungleicharmigen Waagen nur eine Waagschale nebst Bügeln und Gehänge oder diese Bauelemente haben ungleiche Massen und Dichten. Luftdichteschwankungen verursachen Auftriebsfehler, welche bei analytischen Wägungen berücksichtigt werden müssen. Ein Beispiel veranschaulicht dies.

Beispiel 5.

Eine „einschalige" gleicharmige Waage habe auf der Vorderseite Gehänge, Bügel und Schale aus einem Werkstoff mit der Dichte $\sigma_e = 8{,}4$ g/ml, auf der Rückseite Bügel mit Stegen aus einem Werkstoff mit einer Dichte $\sigma_{e1} = 2{,}65$ g/ml. Die scheinbaren Massen betragen je $m_e = 80$ g bei $\lambda_0 = 0{,}0012$ g/ml. Ändert sich die Luftdichte, so entsteht ein Fehler, welcher mit genügender Annäherung ist:

$$\Delta m \approx m_e \frac{\lambda_0 - \lambda}{\sigma_e - \lambda_0 + \lambda}\left(1 - \frac{\sigma_e}{\sigma_{e1}}\right).$$

Hierbei ist λ die veränderte Luftdichte.

Die scheinbaren Massen sind daher nicht mehr einander gleich. Die bei einer Luftdichte λ_0 vorhandene Gleichgewichtslage ändert sich. Die Folge ist eine Balkenneigung, d. h. ein Auswandern der Waage aus der Nullage.

Die Annäherung dieser Berechnung ist für die Praxis völlig ausreichend. Bei $\lambda = 0{,}00132$ g/ml ist

$$\Delta m \approx 80\ \text{g}\ \frac{1000 \cdot (-0{,}00012)}{8{,}4 + 0{,}00012}\left(1 - \frac{8{,}4}{2{,}65}\right) \approx +2{,}482\ \text{mg}.$$

Der durch die Annäherung verursachte Fehler beträgt in diesem Falle $\approx 0{,}00007$ mg.

Die Vorderseite mit den Bauelementen der Dichte $\sigma_e = 8{,}4$ g/ml wird schwerer. Das Wiegegut würde zu schwer ermittelt werden.

Für die Vorzeichen dieser Fehler gilt folgende Tabelle:

Tabelle 1. *Vorzeichen des Luftauftriebsfehlers infolge ungleicher Schalen, Bügel usw., wenn deren scheinbare Massen bei λ_0 einander gleich sind.*

Dichte der Schalen, Bügel usw.		Luftdichte	Vorzeichen des Luftauftriebsfehlers Δm, bezogen auf Wiegegut	
Vorderseite Wiegegutseite σ_e	Hinterseite σ_{e1}			Wiegegut erscheint zu
$\sigma_e > \sigma_{e1}$		$\lambda > \lambda_0$	+	schwer
		$\lambda < \lambda_0$	−	leicht
$\sigma_e < \sigma_{e1}$		$\lambda > \lambda_0$	−	leicht
		$\lambda < \lambda_0$	+	schwer

IV. Luftauftrieb bei Balkenneigung.

Im folgenden wird der Einfluß des Luftauftriebes auf die Wägung betrachtet, wenn nur die Neigungsgewichtseinrichtung ohne die Schaltgewichtseinrichtungen benutzt wird. Die Ausführungen gelten daher auch allgemein für reine Neigungswaagen.

Erfolgt die Festlegung der Neigungsgewichtsanzeige mit Hilfe eines Prüfgewichtes von derselben Dichte wie derjenigen des Waagebalkens nebst den mit ihm fest verbundenen Bauelementen, so gibt die Gewichtsanzeige die *wahre* Masse des Neigungsgewichtes an. Es besteht daher folgende Beziehung:

$$m_n\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_b}\right) = m_p\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_p}\right), \tag{12}$$

wobei $\sigma_b = \sigma_p$ ist.

Hierin sind m_n die von der Neigungsgewichtsanzeige dargestellte Masse, m_p die Masse des Prüfgewichtes, σ_b die Dichte des Waagebalkens nebst den mit ihm fest verbundenen Bauelementen und σ_p die Dichte des Prüfgewichtes.

Somit ergibt sich $m_n = m_p$.

Wird auf die Waagschale ein Wiegegut aufgebracht, dessen Dichte ϱ von σ_b abweicht, so entsteht ein Luftauftriebsunterschied.

Die Neigungsanzeige m_n ist statisch gleichbedeutend mit der Aufbringung einer Gegenmasse gleicher Größe auf die Gewichtsschale. Somit

ist Gl. (12) leicht auf Grund der Überlegung zu finden, daß die Neigung des Waagebalkens eine Verlagerung seines Schwerpunktes zur Folge hat und somit folgende Beziehung besteht[4, 3].

$$m_p \cdot l \cdot \cos \alpha = m_n \cdot a \cdot \sin \alpha. \tag{13}$$

Hierin sind l der Hebelarm des Waagebalkens, a der senkrechte Abstand des Balkenschwerpunktes P von der Mittelschneide M und α der Neigungswinkel des Waagebalkens.

Setzt man $a/l = c$, so ergibt sich

$$m_p = m_n \cdot c \cdot \operatorname{tg} \alpha \tag{13a}$$

Hierin ist $c \cdot \operatorname{tg} \alpha$ eine Waagenkonstante.

Hieraus folgt: $m_p \mathrel{\hat{=}} m_n$.

Für die gleicharmige Waage gilt analog Gl. (4) die Gleichgewichtsbedingung

$$m_{w1}\left(1 - \frac{\lambda}{\varrho}\right) = m_n\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_b}\right). \tag{14}$$

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w1} = m_n \frac{\varrho}{\varrho - \lambda}\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_b}\right). \tag{15}$$

Setzt man

$$m_{w1} = m_n + \Delta m_1, \tag{16}$$

worin Δm_1 die Luftauftriebsverbesserung ist, so folgt hierfür

$$\Delta m_1 = m_n \frac{\lambda}{\varrho - \lambda}\left(1 - \frac{\varrho}{\sigma_b}\right). \tag{17}$$

Beispiel 6.

$m_n = +93{,}4$ mg; $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml; $\lambda = 0{,}0013$ g/ml; $\varrho = 21{,}5$ g/ml (Pt).
Nach Gl. (17) ist

$$\Delta m_1 = 0{,}0934 \frac{1000 \cdot 0{,}0013}{21{,}5 - 0{,}0013}\left(1 - \frac{21{,}5}{2{,}65}\right) = -0{,}040174 \text{ mg}$$

$$\text{und } m_{w1} = 93{,}4 - 0{,}040174 = 93{,}359826 \text{ mg}.$$

Für die ungleicharmige Waage müssen in der Gleichgewichtsbedingung die Auftriebe von Gegen- und Zusatzgewichten berücksichtigt werden. Da nur der Neigungsbereich der Waage benutzt wird, so liegen auf der Wiegegutseite alle Zusatzgewichte Z auf. Es gilt analog Gl.(8):

$$m_{w2}\left(1 - \frac{\lambda}{\varrho}\right) + m_{z\max}\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_z}\right) = m_n\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_b}\right) + m_g\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_g}\right). \tag{18}$$

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w2} = \frac{\varrho}{\varrho - \lambda}\left[m_n\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_b}\right) + m_g\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_g}\right) - m_{z\max}\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{19}$$

Setzt man

$$m_{w2} = m_n + m_g - m_{z\max} + \Delta m_2, \tag{20}$$

so folgt

$$\Delta m_2 = \frac{\lambda}{\varrho - \lambda}\left[m_n\left(1 - \frac{\varrho}{\sigma_b}\right) + m_g\left(1 - \frac{\varrho}{\sigma_g}\right) - m_{z\max}\left(1 - \frac{\varrho}{\sigma_z}\right)\right]. \tag{21}$$

Beispiel 7.

$m_n = +93{,}4$ mg; $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml; $\lambda = 0{,}0013$ g/ml; $\varrho = 21{,}5$ g/ml (Pt); $m_g = 200$ g; $\sigma_g = 8{,}4$ g/ml; $m_{z\max} = 200$ g; $\sigma_z = 7{,}86$ g/ml (nichtrostender Stahl).

Nach Gl. (21) ist

$$\Delta m_2 = \frac{1000 \cdot 0{,}0013}{21{,}5 - 0{,}0013}\left[0{,}0934\left(1 - \frac{21{,}5}{2{,}65}\right) + 200\left(1 - \frac{21{,}5}{8{,}4}\right) - 200\left(1 - \frac{21{,}5}{7{,}86}\right)\right]$$

$$= 2{,}086\,454 \text{ mg}$$

und $m_{w2} = 93{,}4$ mg $+ 200$ g $- 200$ g $+ 2{,}086454$ mg $= 95{,}486454$ mg.

Ein Vergleich der Beispiele 6 und 7 zeigt, daß sich die Masse des Wiegegutes ohne Berücksichtigung der Luftauftriebsverbesserungen in beiden Fällen zu 93,4 mg ergeben würde. Bei Berücksichtigung des Luftauftriebes ergibt sich die Masse für

Beispiel 6 zu $m_{w1} = 93{,}359826$ mg und für
Beispiel 7 zu $m_{w2} = 95{,}486454$ mg.

Die Nichtberücksichtigung des Luftauftriebes würde in Beispiel 6 bei Halbmikro-Analyse bereits zu unzulässigen Fehlern führen, während in Beispiel 7 der Fehler selbst bei Makro-Analyse unzulässig groß ist. Darüber hinaus ist ersichtlich, daß zur Vermeidung von Fehlern die Konstruktionen der Waagen berücksichtigt werden müssen.

Sind die Dichten σ_g und σ_z gleich, so gelten für die ungleicharmige Waage dieselben Beziehungen wie für die gleicharmige Waage, nämlich die Gl. (14), (15), (16) und (17), da Gegen- und Zusatzgewichte stets gleichen Auftrieb haben.

Bisher wurde angenommen, daß für die Prüfung der Neigungsgewichtsanzeige ein Gewicht mit der Dichte des Waagebalkens dient. Hat das Prüfgewicht jedoch eine andere Dichte σ_p, so ist m_n nicht mehr gleich m_p. Aus Gl. (12) ergibt sich

$$m_n = m_p \frac{\sigma_b}{\sigma_b - \lambda}\left(1 - \frac{\lambda}{\sigma_p}\right) \tag{22}$$

und setzt man

$$m_n = m_p + \Delta m_n, \tag{23}$$

so folgt für die Luftauftriebsverbesserung der Neigungsprüfung

$$\Delta m_n = m_p \frac{\lambda}{\sigma_b - \lambda}\left(1 - \frac{\sigma_b}{\sigma_p}\right). \tag{24}$$

Beispiel 8.

Das Prüfgewicht von $m_p = 100$ mg hat eine Dichte $\sigma_p = 2{,}65$ g/ml (Al), der Waagebalken eine solche von $\sigma_b = 8{,}4$ g/ml (Messing). Die Luftdichte sei $\lambda = 0{,}0012$ g/ml. Die zugehörige Neigungsgewichtsanzeige ist zu ermitteln.

Nach Gl. (24) ist

$$\Delta m_n = 0{,}1 \text{ g} \frac{1000 \cdot 0{,}0012}{8{,}4 - 0{,}0012}\left(1 - \frac{8{,}4}{2{,}65}\right) = -0{,}031 \text{ mg}.$$

Hieraus wird $m_n = 100$ mg $- 0{,}031$ mg $= 99{,}969$ mg. Die Neigungsanzeige muß also bei Auflegen des Prüfgewichtes von 100 mg den Wert 99,969 mg anzeigen.

Neuerdings ist man bestrebt, die Schnelligkeit des Wägens durch Vergrößerung des selbsttätigen Wägebereiches, d. h. des Neigungsgewichtsbereiches, zu erhöhen. Hierdurch gewinnt die Berücksichtigung des

Luftauftriebes an Bedeutung. Dies sei an dem Beispiel einer Analysenwaage gezeigt, deren Neigungsbereich 1 g und deren Anzeigeempfindlichkeit 0,1 mg je Skalenteil betrage.

Beispiel 9.

Neigungsgewichtsbereich = 1 g; $m_p = 1$ g; $\sigma_p = 8{,}4$ g/ml (Messing); $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml; $\lambda = 0{,}0013$ g/ml.

Nach Gl. (24) ist

$$\Delta m_n = 1\text{ g}\,\frac{1000 \cdot 0{,}0013}{2{,}65 - 0{,}0013}\left(1 - \frac{2{,}65}{8.4}\right) = 0{,}335969\text{ mg}.$$

Der Neigungsausschlag bei Aufsetzen des Prüfgewichtes mit m_p = 1 g ergibt sich zu

$$m_n = 1\text{ g} + 0{,}335969\text{ mg} = 1{,}000336\text{ g}.$$

In Abb. 3 ist die relative Verbesserung $\Delta m_n/m_n$ als Funktion der Dichte σ_p des Prüfgewichtes bei einer Luftdichte von λ = 0,0012 g/ml graphisch aufgetragen. Kurve 1 gilt für Waagebalken mit $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml (Al), Kurve 2 für $\sigma_b = 8{,}4$ g/ml (Messing). Die Werte für die wichtigsten Prüfgewichtsdichten σ_p wurden gekennzeichnet. Es sind dies:

2,65 (Al, Bergkristall)	8,7 (Nickel)
7,86 (nichtrostender Stahl)	16,6 (Tantal)
8,4 (Messing, Contracid)	19,3 (Gold)
	21,5 (Platin)

Der Luftauftrieb wirkt sich aber auch auf die Wägung dann aus, wenn die Konstruktion des Waagebalkens und der mit ihm fest verbundenen Bauelemente (Anzeigevorrichtung, Schneidenlager, Reguliergewichte usw.) nicht massensymmetrisch ist. Dies ist meist bei ungleicharmigen Balken und bei Verwendung von Werkstoffen unterschiedlicher Dichte der Fall. Der Schwerpunkt des Waagebalkens verlagert sich bei Luftdichteschwankungen und verändert die Neigungsgewichtsanzeige.

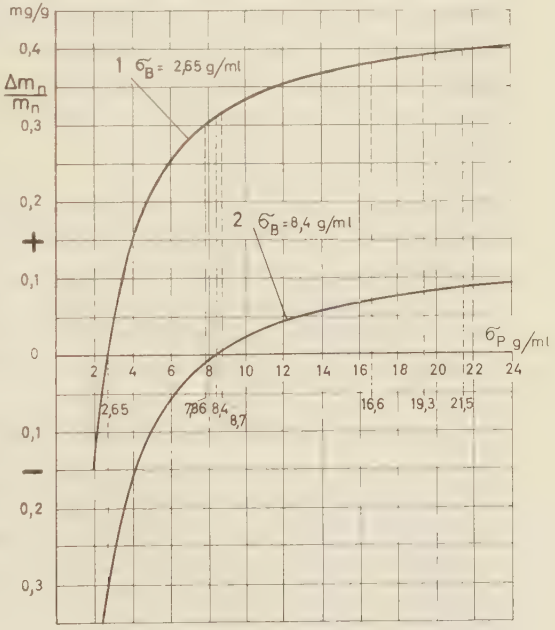


Abb. 3. *Relative Luftauftriebsverbesserng.* $\Delta m_n/m_n$ als Funktion der Prüfgewichtsdichte σ_p. *1* Dichte des Waagebalkens $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml; *2* Dichte des Waagebalkens $\sigma_b = 8{,}4$ g/ml. (σ_b in Abb. mit σ_B bezeichnet.)

Verlagert sich der Schwerpunkt auf einer

Parallelen zur Schneidenlinie, so entsteht ein Fehler, welcher eine Nullstellungswanderung der unbelasteten Waage verursacht. Beseitigt man diesen Fehler durch Verstellen der festen Ablesmarke, so entsteht ein weiterer — allerdings relativ wesentlich kleinerer — Fehler. Hierdurch tritt nämlich eine geringe Veränderung des Charakters der Ausschlagsgröße ein, da der Schwerpunkt des Balkens nicht mehr auf der Senkrechten zur Schneidenlinie liegt.

Liegt der Balkenschwerpunkt auf der Senkrechten zur Schneidenlinie, so gilt analog Gl. (13a)

$$m_n = m_b \cdot c \cdot \operatorname{tg} \alpha. \tag{13b}$$

Bei Verlagerung des Schwerpunktes gilt jedoch

$$m_n = m_b \cdot c \cdot \sin\alpha' / \cos\alpha. \tag{13c}$$

Hierbei ist $\alpha' = \alpha + \Delta\alpha$, worin $\Delta\alpha$ die Winkeländerung des geometrischen Ortes des Schwerpunktes, d. h. seine Abweichung von der Senkrechten zur Schneidenlinie ist.

Eine Beseitigung der Verlagerung ist daher durch Verschiebung der Reguliergewichte N für Nullpunktseinstellung vorzunehmen.

Verlagert sich der Schwerpunkt auf einer Senkrechten zur Schneidenlinie, so entsteht ebenfalls ein Fehler in der Neigungsgewichtsanzeige, welcher jedoch keine Nullstellungswanderung, sondern eine Änderung der Anzeigeempfindlichkeit der Waage verursacht. Die Waagenkonstante c in Gl. (13b) ändert sich.

Eine Beseitigung dieser Verlagerung des Schwerpunktes ist durch Verschieben des Reguliergewichtes E für Empfindlichkeit mit Hilfe des Prüfgewichtes vorzunehmen.

Man erkennt, daß Waagen mit massensymmetrischer Konstruktion, d. h. Waagen, bei welchen der Balkenschwerpunkt bei Luftdichteschwankungen seine Lage nicht verändert, die letztgenannten Fehler nicht aufweisen. Analytische Wägungen hoher Genauigkeit werden daher mit solchen Waagen erleichtert und verbessert. Besonders Halbmikro- und Mikrowaagen werden daher auch deswegen mit Vorteil als gleicharmige Balkenwaagen (Abschnitt II, 1.) ausgebildet.

V. Luftauftrieb bei Balkenneigung und Benutzung der Schaltgewichte.

In der Praxis des Wägens ist der Fall, daß die Balkenneigung gleich Null ist, selten, während die Neigungsgewichtseinrichtung häufig allein benutzt wird. Dem Bestreben, den Wägevorgang bei gleichzeitiger Verkürzung der Meßzeit weitgehend selbsttätig zu gestalten, wird durch Vergrößerung des Neigungsgewichtsbereiches moderner Waagen Rechnung getragen.

Bei den weitaus meisten Wägungen werden jedoch sowohl Schaltgewichts- als auch Neigungsgewichtseinrichtung gleichzeitig benutzt.

Die Berücksichtigung des Luftauftriebes erfordert daher hierfür die gleichzeitige Beachtung des in den Abschnitten III und IV Gesagten.

Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtungen sei angenommen, daß Prüfgewichte und Waagebalken die gleichen Dichten haben [siehe Abschnitt IV, Gl. (12)].

Für die gleicharmige Waage ergibt sich aus Gl. (4) und (12) die Gleichgewichtsbedingung

$$m_{w1}\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right)=m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)+m_n\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_b}\right). \tag{25}$$

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w1}=\frac{\varrho}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)+m_n\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_b}\right)\right]. \tag{26}$$

Setzt man

$$m_{w1}=m_g+m_n+\Delta m_1, \tag{27}$$

so folgt

$$\Delta m_1=\frac{\lambda}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right)+m_n\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_b}\right)\right]. \tag{28}$$

Für die ungleicharmige Waage ergibt sich aus Gl. (8) und (12) die Gleichgewichtsbedingung

$$m_{w2}\left(1-\frac{\lambda}{\varrho}\right)+m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)=m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)+m_n\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_b}\right). \tag{29}$$

Die Masse des Wiegegutes wird

$$m_{w2}=\frac{\varrho}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)-m_z\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)+m_n\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_b}\right)\right]. \tag{30}$$

Setzt man

$$m_{w2}=m_g-m_z+m_n+\Delta m_2, \tag{31}$$

so folgt

$$\Delta m_2=\frac{\lambda}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right)-m_z\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_z}\right)+m_n\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_b}\right)\right]. \tag{32}$$

Wie bereits im Abschnitt IV angeführt wurde, wird meist nicht m_z, sondern m_{za} angezeigt und die letzten Gleichungen lauten:

$$m_{w2}=\frac{\varrho}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_g}\right)-\left(m_{z\max}-m_{za}\right)\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_z}\right)+m_n\left(1-\frac{\lambda}{\sigma_b}\right)\right], \tag{30a}$$

$$m_{w2}=m_g-(m_{z\max}-m_{za})+m_n+\Delta m_2 \tag{31a}$$

und

$$\Delta m_2=\frac{\lambda}{\varrho-\lambda}\left[m_g\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_g}\right)-\left(m_{z\max}-m_{za}\right)\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_z}\right)+m_n\left(1-\frac{\varrho}{\sigma_b}\right)\right]. \tag{32a}$$

Die folgenden 2 Beispiele aus der Halbmikro-Analyse zeigen die Unterschiede in der Berücksichtigung des Luftauftriebes bei gleich- und ungleicharmigen Waagen. Für beide Fälle sei die Gesamtanzeige, also die Summe von Schaltgewichts- und Neigungsgewichtsanzeige gleich m_r 30,19440 g. Das Wiegegut habe eine Dichte von ϱ 0,5 g/ml; $\lambda = 0{,}00132$ g/ml und $\sigma_b = 2{,}65$ g/ml.

Beispiel 10.

Gleicharmige Waage.

$m_g = 30{,}2$ g (Gewichte: 30 g und 200 mg) $\sigma_g = 8{,}4$ g/ml; $m_n = -5{,}6$ mg.

Nach Gl. (28) ist

$$\Delta m_1 = \frac{1000 \cdot 0{,}00132}{0{,}5 - 0{,}00132}\left[30{,}2\left(1 - \frac{0{,}5}{8{,}4}\right) - 0{,}0056\left(1 - \frac{0{,}5}{2{,}65}\right)\right] = 75{,}168735 \text{ mg}$$

und $m_{w1} = 30{,}2 - 0{,}0056 + 0{,}075168735 = 30{,}269568735$ g.

Beispiel 11.

Ungleicharmige Waage.

$m_g = 100$ g; $\sigma_g = 8{,}4$ g/ml; $m_{z\max} = 100$ g; $m_{za} = 30{,}2$ g; $\sigma_z = 7{,}86$ g/ml; $m_n = -5{,}6$ mg.

Nach Gl. (32a) ist

$$\Delta m_2 = \frac{100 \cdot 0{,}00132}{0{,}5 - 0{,}00132}\left[100\left(1 - \frac{0{,}5}{8{,}4}\right) - (100 - 30{,}2)\left(1 - \frac{0{,}5}{7{,}86}\right) - 0{,}0056\left(1 - \frac{0{,}5}{2{,}65}\right)\right] = 75{,}924298 \text{ mg}$$

und $m_{w2} = 100 - (100 - 30{,}2) - 0{,}0056 + 0{,}075924298 = 30{,}270324298$ g.

Läßt man die in den Beispielen 10 und 11 zugrunde liegenden konstruktiven Unterschiede der Waagen außer acht, so ergibt sich ein Fehler, welcher — relativ betrachtet — gleich der Differenz der Massen m_{w1} und m_{w2} ist.

$$\Delta\Delta m = \Delta m_2 - \Delta m_1 = 0{,}755563 \text{ mg}.$$

Die Beispiele lassen nur einen Vergleich zu, da der Berechnung zur Vereinfachung in beiden Fällen die scheinbare Masse des Wiegegutes m_z zugrunde gelegt wurde. Es zeigt sich, daß die Außerachtlassung der konstruktiven Unterschiede einen Fehler verursacht, welcher ein Vielfaches des bei der Halbmikro-Analyse zulässigen Fehlers ($\Delta m_z = \pm 0{,}01$ mg) beträgt. In den Beispielen ist dies das 75,5fache. Eine Vernachlässigung ist daher unzulässig.

Zusammenfassung.

Zur vollen Ausnutzung der Wägegenauigkeiten der Waagen ist nicht nur die Berücksichtigung der Luftauftriebsverbesserungen zwischen den Gewichten und dem Wiegegut nötig, sondern es sind auch die konstruktiven Eigenheiten der Waagen zu berücksichtigen. Die genaue Kenntnis besonders der Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen ist daher erforderlich. An Hand von Formeln, Beispielen und Kurventafeln wurde die Berechnung der Luftauftriebsverbesserungen für die in der Praxis vorkommenden Wiegefälle gezeigt. Die Beispiele veranschaulichen, daß die möglichen Fehler nicht nur bei analytischen Wägungen, sondern auch bei weniger genauen Arbeiten unzulässig groß werden können.

Bei Wägungen im Vakuum, welche neuerdings wieder an Bedeutung gewinnen, erzielt man neben anderen Vorteilen einen Fortfall der mannigfach auftretenden Fehlerquellen des Luftauftriebes. Da diese

Wägungen, ebenso wie solche in Räumen mit konstanter Luftdichte, nicht der Allgemeinfall sind, so können die vorangegangenen Ausführungen zur Erhöhung der Wägegenauigkeit beitragen.

Literatur.

[1] Eichvorschriften für Feingewichte. Amtsbl. f. Berlin, **3**, 320—322 (1953). — [2] Felgentraeger, W.: Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. Berlin 1932, besonders Abschnitt „Gewichte" und Tabellen im Anhang. — [3] Hohenhaus, W.: Feingerätetechn. **3**, 77—83 (1954). — [4] Schlee, F.: Gleicharmige Hebelwaagen, Teil I u. II. ATM Bl. J 131—4 (Juli 1940) u. Bl. J 131—5 (Sept. 1940). — [5] Ulbricht, H.: Ver. dtsch. Ing. Z. **96**, 1141 (1954). — [6] Ulbricht, H.: Chem.-Ztg. (im Druck).

Ing. Hans Ulbricht, Ebingen, Schillerstr. 82 II, Postfach 172 (Württemberg).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Oxidation of Thiocyanate by Alkaline Ferricyanide.

By

B. Suseela.

(Eingegangen am 21. Dezember 1954.)

The determination of thiocyanate is usually based on the oxidation of its sulphur atom to sulphate and is carried out quantitatively either by estimating the oxidant consumed or the sulphate formed during the reaction. In practically every case the nitrogen of the SCN^- radical escapes as HCN except perhaps in Stamm's alkaline permanganate procedure[6] where the CN^- is further converted to CNO^-.

The oxidation of cyanide to cyanate by $K_3Fe(CN)_6$ in strongly alkaline medium was first reported by Hess[2]. Available information in the literature on the oxidation of thiocyanate by alkaline ferricyanide is, however, meagre. It is well known that certain redox reactions which are otherwise too slow and/or incomplete under ordinary experimental conditions are accelerated to yield quantitative results by the addition of a few drops of osmic acid[1, 3, 4]. Preliminary experiments revealed that although the alkaline ferricyanide-thiocyanate reaction does not proceed at ordinary or elevated temperatures, it is catalysed by the addition of a few drops of osmic acid and thiocyanate is oxidised completely to cyanate and sulphate.

The present communication refers, therefore, to a critical study of the $KSCN$-$K_3Fe(CN)_6$ reaction in alkaline medium and its adaptability for the quantitative determination of thiocyanate.

Strength of $Ce(SO_4)_2$ = 0.1045 N *Table 1.* Strenght of Sodium Thiosulphate = 0.1130 N.

Expt. No.	Vol. of KSCN ml.	Normality of KSCN N	Volume of $Ce(SO_4)_2$ = $K_3Fe(CN)_6$ formed ml.	Volume of $Na_2S_2O_3$ = $K_3Fe(CN)_6$ reacted ml.	KSCN gms.			Difference	
					By Volhards x	By $Ce(SO_4)_2$ a	By $Na_2S_2O_3$ b	$x - a$	$x - b$
1	10	0.009740	7.45	6.9	0.009450	0.009443	0.009456	—0.000007	+0.000006
2	20	0.009740	14.85	13.75	0.018900	0.018820	0.018840	—0.000080	—0.000060
3	10	0.02514	19.3	17.85	0.02440	0.02446	0.02446	+0.00006	+0.00006
4	30	0.009740	22.4	20.7	0.02835	0.02839	0.02837	+0.00004	+0.00002
5	50	0.009740	37.25	34.5	0.04725	0.04721	0.04729	—0.00004	+0.00004
6	10	0.05845	44.8	41.35	0.05670	0.05678	0.05668	+0.00008	—0.00002
7	10	0.09740	74.5	68.65	0.09450	0.09432	0.09409	—0.00018	—0.00041
8	20	0.05845	89.5	82.75	0.11340	0.11340	0.11340	nil	nil
9	25	0.05845	112.0	103.1	0.1419	0.1419	0.1413	+0.00015	—0.00045
10	20	0.09740	148.5	137.4	0.1890	0.1882	0.1883	—0.0008	—0.0007

Experimental.

A. R. grade KSCN was used to prepare an approximately 0.1 N stock solution. Its thiocyanate content was determined by the classical Volhard's procedure.

E. Merck's sample was used to prepare an approximately 0.2 M $K_3Fe(CN)_6$ solution. It was standardised iodometrically against sodium thiosulphate[8].

$Ce(SO_4)_2$ solution was prepared by digesting 40% CeO_2 in sulphuric acid as recommended by Willard and Young[9]. Its strength was determined by titration with Mohr's salt solution[5].

The following procedure was adopted for the quantitative oxidation of thiocyanate by alkaline ferricyanide.

To an aliquot volume of potassium thiocyanate solution taken in an Erlenmeyer flask a measured excess of $K_3Fe(CN)_6$ followed by a requisite amount of sodium hydroxide solution to maintain its overall normality between 1—2 N and 0.2 ml. of osmic acid were added. The osmic acid was prepared by dissolving 0.25 gm. of OsO_4 in 100 ml. of 0.1 N H_2SO_4 as recommended by Gleu[5]. The contents of the flask were refluxed on a water bath (temperature 60—70° C) for 15—20 minutes. The system was then cooled and the solution diluted to 250 ml. in a standard flask. 50 ml. portion of this was acidified with H_2SO_4 (1:5) or HCl (1:1) and the ferrocyanide formed titrated with standard ceric sulphate using ferroin or $FeCl_3$ (towards the end) as indicator[7]. In another 50 ml. portion, the unreacted ferricyanide was determined iodometrically with $Na_2S_2O_3$ solution. Since osmic acid liberates iodine from potassium iodide a blank volume

correction was applied in this case. The amount of thiocyanate in a given solution was calculated according to the following equations:

$$8\ K_3Fe(CN)_6 + 8\ KOH \rightarrow 8\ K_4Fe(CN)_6 + 4\ H_2O + 2\ O_2 \qquad (I)$$

$$KSCN + 2\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + KCNO \qquad (II)$$

Since $1\ K_4Fe(CN)_6 \equiv 1\ Ce(SO_4)_2$ and $1\ K_3Fe(CN)_6 \equiv 1\ Na_2S_2O_3$, $1\ KSCN = 8\ Ce(SO_4)_2 \equiv 8\ Na_2S_2O_3$. In other words 1 ml. of 0.1 N $Ce(SO_4)_2$ or $Na_2S_2O_3$ corresponds to 0.001213 gm. KSCN.

Results of a series of experiments are returned in Table 1. It will be seen that the values of KSCN obtained by both these methods are in close agreement with each other and compare favourably with those obtained by the classical VOLHARD's procedure.

Generally, ferricyanide acts as a powerful oxidising agent in strongly alkaline medium. In the present procedure, however, the oxidation of thiocyanate by alkaline ferricyanide is initiated only in presence of osmic acid. Since under ordinary experimental conditions the above reaction was found slow, it was thought desirable to study the effect of time and temperature on this redox process. Whereas at room temperature a 3—4 hours standing was necessary, it was observed that a 15 minutes reflux on a water bath at 60—70° C was sufficient to effect the complete oxidation of thiocyanate. Experiments were therefore carried out to test the stability of a mixed solution of alkaline ferri- and ferrocyanide at elevated temperatures. Results in Table 2 show that in presence of 1—3.5 N sodium hydroxide these solutions are stable when refluxed on a water bath for about an hour.

Table 2. *Stability of Mixed $K_3Fe(CN)_6$—$K_4Fe(CN)_6$ Solutions in Alkaline Medium at 60—70° C.*
Volume of $K_3Fe(CN)_6$ taken = 10 ml.
Volume of 0,1 M $K_4Fe(CN)_6$ added = 10 ml.

Expt. No.	Overall Normality of NaOH (N)	Time of Reflux (min)	$K_3Fe(CN)_6$ gms.		Difference
			Before reflux	After reflux	
1.	2	15	0.4158	0.4158	Nil
2.	2.5	30	0.4158	0.4158	Nil
3.	3	60	0.4158	0.4158	Nil
4.	3.5	60	0.4158	0.4158	Nil

Series of experiments performed with varying concentrations of $K_3Fe(CN)_6$ revealed that whereas a slight excess of ferricyanide brings about an incomplete oxidation of thiocyanate, sufficiently large amount of it does not affect the accuracy of the results (*cf.* Table 3, p. 178). It was also observed that the alkaline ferricyanide-thiocyanate reaction proceeds quantitatively over a wide range of alkali concentration.

Table 3. *Effect of Ferricyanide Concentration.*

10 ml. of 0.02514 M KSCN — Overall alkalinity = 2 N
0.2 ml. of osmic acid — Time of reflux = 30 minutes.

Expt. No.	$K_3Fe(CN)_6$ added (gm.)	Vol. of 0·139 N $Ce(SO_4)_2$ = Ferrocyanide formed (ml.)	KSCN (gm.)		Difference
			By Volhards	By $Ce(SO_4)_2$	
1.	1.3160	14.3	0.02440	0.02410	0.00030
2.	1.9740	14.45	0.02440	0.02436	0.00004
3.	2.6320	14.5	0.02440	0.02444	0.00004
4.	3.2900	14.55	0.02440	0.02452	0.00012

Further work on the kinetics of this redox reaction is now in progress.

Summary.

Oxidation of KSCN by alkaline $K_3Fe(CN)_6$ in presence of osmic acid has been studied quantitatively. The reaction proceeds at a measurable rate at ordinary temperature but is accelerated on refluxing the system on a water bath for a short time. The stoichiometry of the redox process suggests the formation of cyanate and sulphate as the products of oxidation. The quantity of thiocyanate is calculated by estimating the ferrocyanide formed and the ferricyanide consumed in terms of $Ce(SO_4)_2$ and $Na_2S_2O_3$ respectively. A kinetic study of the above reaction is under investigation.

Sincere thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi for facilities and kind interest in the work. The award of a Scientific Man Power Committee Research Scholarship is also gratefully acknowledged.

References.

[1] Gleu, K.: Z. analyt. Chem. **95**, 305 (1933). — [2] Hess, L.: Arch. Pharmac. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **33**, 178 (1923). — [3] Hofmann, K. A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3329 (1912); c. f. **79**, 259 (1930). — [4] Hofmann, K. A., G. Ehrhart u. G. Schneider: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1657 (1913). — [5] Smith, G. F., and C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 304 (1938). — [6] Stamm, H.: Angew. Chem. **4**, 791 (1934); c. f. **115**, 3 (1938/39). — [7] Vogel, A. I.: A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 305, London: Longmans, Green and Co., 1951. — [8] Vogel, A. I.: A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 356, London: Longmans, Green and Co, 1951. — [9] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928); c. f. Z. **79**, 360 (1930).

Miss B. Suseela, Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Aus dem Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Raumluft.

Von
W. Lang und E. Mader.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. Dezember 1954.)

Wegen seiner Giftigkeit ist der Schwefelwasserstoff ein unliebsamer Begleiter vieler chemischer Prozesse. Wenn man bedenkt, daß bereits 28 mg H_2S m^3 Raumluft als maximal zulässige Menge betrachtet werden, ist es ersichtlich, daß der Bestimmung dieses Gases Bedeutung zukommt. Namentlich in Viscosebetrieben ist stets mit gewissen, wenn auch geringen Mengen H_2S in der Luft zu rechnen, deren objektive und quantitative Erkennung und Überwachung notwendig ist.

Für industrielle Zwecke ist es erforderlich, eine Analyse mit hinreichender Genauigkeit vor allem schnell ausführen zu können. Man wird also colorimetrische oder titrimetrische Methoden den zeitraubenden gravimetrischen Verfahren vorziehen und trachten, mit einer kleinen Menge an zu analysierender Raumluft auszukommen, da dadurch eine weitere Zeitersparnis erzielt wird.

Von den zahlreichen Verfahren, die zur colorimetrischen Bestimmung von Sulfid-Ionen bzw. H_2S-Gas vorgeschlagen werden, scheint die bekannte Methylenblaumethode von E. Fischer[2] in ihren verschiedenen Modifikationen nicht voll zu befriedigen. In letzter Zeit wurde von Sonnenschein u. Schäfer[4] eine Methode ausgearbeitet, nach welcher der Schwefelwasserstoff in Zinkacetat aufgefangen und mit Dimethyl-p-phenylendiamin zu Methylenblau umgesetzt wird. Die Genauigkeit wird bei Mengen in der Größenordnung von einigen μg H_2S mit $\pm$ 20% angegeben.

Die Bestimmungen mit Metallsulfidsolen sollen nicht diskutiert werden, weil diese schon in anderen Arbeiten genügend besprochen wurden[3, 5].

Im Hinblick auf andere Möglichkeiten lag der Gedanke nahe, den Schwefelwasserstoff in einer verdünnten Permanganatlösung zu absorbieren und aus der Abnahme der Extinktion der Lösung den H_2S-Gehalt zu ermitteln. Diesem Wege stand jedoch hinderlich im Wege, daß die Oxydation von Schwefelwasserstoff in saurer 0,001 n $KMnO_4$-Lösung nicht schnell genug vonstatten geht, so daß mit einem Ent-

weichen des Gases gerechnet werden muß. Außerdem trübt ausgeschiedener Schwefel die Lösung und verfälscht das Meßergebnis.

Wir zogen deshalb die folgenden Arbeitsweisen vor.

A. Absorption von Schwefelwasserstoff in Jodstärkelösung und colorimetrische Messung.

Die Jodstärkelösung wird entfärbt und aus der Abnahme der Extinktion die H_2S-Menge berechnet. Wie der Gleichung $H_2S - J_2 = 2HJ + S$ zu entnehmen ist, verbrauchen 34 μg H_2S 254 μg Jod.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß eine stark verdünnte Jodstärkelösung (Normalität: 0,001 n) das Beersche Gesetz nicht erfüllt. Die Extinktion (oder der Extinktionsmodul = m-Wert) in Abhängigkeit von der Jodkonzentration aufgetragen, ergibt wohl eine Gerade, die aber nicht durch den Koordinatenursprung geht (Abb. 1). Trotzdem ist

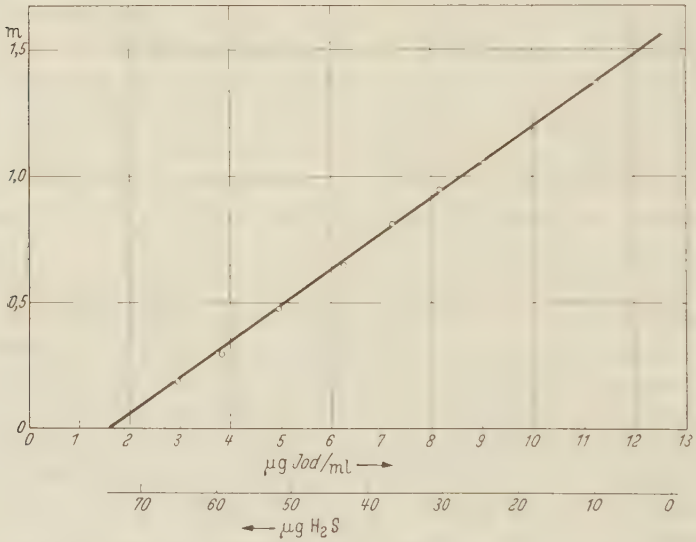


Abb. 1. Absorption einer Jodstärkelösung in Abhängigkeit von der Jodkonzentration.

durch Heranziehung einer empirischen Eichkurve eine Jodbestimmung möglich. Es ist zu bedenken, daß durch den Luftstrom Jod aus der Lösung herausgerissen werden kann. Durch Auswahl möglichst engporiger Glasfritten und Drosselung des Luftstromes (Durchsatz 1 Liter Luft in 15—20 min) konnte diese Fehlermöglichkeit praktisch ausgeschaltet werden. Bei Einleiten des Luftstromes in reine Jodlösung (ohne Stärke) wird Jod aus der Lösung mitgerissen. Stärke hält das Jod zurück.

Die Methode ist schnell und einfach auszuführen, die Fehlergrenze beträgt $\pm 30\%$. Die Ursache des Fehlers kann darin erblickt werden, daß die Reaktion zwischen Jod und Stärke — und damit die Intensität der Blaufärbung — auf keinem exakt stöchiometrischen Verhältnis beruht, sondern gewissen Schwankungen unterworfen ist [über die Natur des Jod-Stärkekomplexes (Einschlußverbindungen) vgl. CRAMER[1]].

B. Absorption in Jodstärkelösung; Titration des überschüssigen Jods.

Die Analyse wird wie unter A durchgeführt, jedoch das in der Absorptionslösung überschüssige Jod mit 0,001 n Thiosulfatlösung titriert. Die Titration erfordert einige Übung, weil das Erkennen des Farbumschlages von Blau nach Farblos erst nach genügender Erfahrung einwandfrei erfolgt. Auf diese Weise erzielten wir wesentlich bessere Resultate als mit der colorimetrischen Messung. Der Fehler beträgt $\pm 5\%$.

C. Absorption in Cadmiumacetatlösung.

Das Gas wird in Cd-Acetatlösung aufgefangen, anschließend wird mit Jodlösung und Salzsäure versetzt und das überschüssige Jod titriert.

Dieser Weg bietet den Vorteil, daß gegebenenfalls in der Luft enthaltener Schwefelkohlenstoff nicht stört. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 5\%$.

D. Absorption in Cadmiumacetatlösung und colorimetrische Messung der Gelbfärbung.

Bereits in der Untersuchung über die colorimetrische H_2S-Bestimmung durch Metallsulfidsole[5] wurde auf die grundsätzliche Möglichkeit einer Colorimetrierung des Cadmiumsulfidsols hingewiesen. Die Methode wurde aber als relativ unempfindlich und wenig genau befunden. Angeregt durch die alte WIBORGHsche Arbeit[6] überprüften wir erneut die Brauchbarkeit des colorimetrischen Verfahrens (Abb. 2). Die Extinktionswerte hängen erwartungsgemäß stark vom p_H-Wert und der Konzentration des Cd^{++}-Ions ab. Bei geringen H_2S-Mengen wurde lediglich eine Trübung beobachtet, während bei größeren H_2S-Mengen, speziell ohne Schutzkolloid, rasch Flockung eintritt.

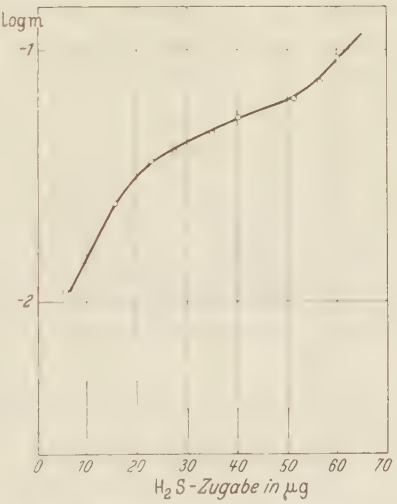


Abb. 2. Absorption einer Cadmiumacetat-Cadmiumsulfidlösung in Abhängigkeit von der zugefügten H_2S-Menge.

Diskussion.

Die unter A bis C angegebenen Methoden sind geeignet, Schwefelwasserstoffmengen von 10—30 μg zu erfassen. Das Durchleiten von 1 Liter Luft soll 20 min betragen, bei C kann die Zeit auf 15 min herabgesetzt werden. Der Zeitaufwand für die anschließende Titration bzw. colorimetrische Messung kann mit 10 min veranschlagt werden, so daß die ganze Analyse etwa 30 min dauert. Bei den Methoden A und B wird in der Raumluft enthaltenes SO_2 mitangezeigt. Dieser Fehler kann vernachlässigt werden, wenn das Verhältnis $SO_2 : H_2S$ gering ist.

Experimentelles.

A. 200 ml einer 0,001 n Jodlösung werden mit 300 ml Stärkelösung (1 g Stärke in 500 ml Wasser) und Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Die Lösung ist vollkommen klar und tiefblau. (1 ml dieser Lösung enthält 12,62 μg Jod.) Die Extinktion E wurde beim Maximum $\lambda = 6250$ Å gemessen. Der Extinktionsmodul m (m-Wert) beträgt 1,58 ($m = E/d$; d = Schichtdicke in cm).

Tabelle 1. *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach Methode A.*

Versuch Nr.	H_2S-Menge eingesetzt μg	H_2S-Menge bestimmt μg	m-Wert gemessen	H_2S bestimmt in % der eingesetzten Menge
1	19,3	26	1,03	134
2	19,3	19,6	1,15	102
3	28,9	36,3	0,43	125
4	28,9	38	0,76	132
5	22,9	22,8	0,73	99

Eichung der Stammlösung. Aus der Stammlösung wurden durch Verdünnen Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Die m-Werte der Lösungen wurden gemessen und gegen die Jodkonzentration aufgetragen.

Je 40 ml der Stammlösung wurden mit abgestuften Mengen einer Na_2S-Lösung versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Konzentration der Sulfidlösung wurde vorher analytisch bestimmt. Die Messung der einzelnen Proben erfolgte bei $\lambda = 6250$ Å.

2—3 ml Na_2S-Lösung bekannter Konzentration (enthaltend beiläufig 15—30 μg H_2S) werden durch konzentrierte Salzsäure in einem kleinen Gefäß mit möglichst wenig totem Volumen zersetzt, der entstehende Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom (durchwegs 1 Liter Luft) ausgetrieben und in 50 ml der oben beschriebenen 0,0001 n Jodstärkelösung aufgefangen. Das Durchleiten soll 20 min betragen. Eine Verkürzung der Zeit ist nicht ratsam, weil sonst leicht Jod aus der Lösung mitgerissen werden kann. Das Luftvolumen wird durch die aus einer höherstehenden Flasche ausfließende Wassermenge dosiert. Nach Beendigung des Versuches wird die Extinktion bei $\lambda = 6250$ Å gemessen oder die Lösung titriert.

B. Die Vorbereitung der Jodstärkelösung und Auffangen des Gases erfolgt genau so wie unter A. Nach Beendigung des Versuches wird die Jodstärkelösung mit 0,001 n Thiosulfatlösung titriert. Die H_2S-Menge ergibt sich rechnerisch aus der Differenz der ursprünglichen und der Restjodmenge.

C. Die aus einer Natriumsulfidlösung entwickelte H_2S-Menge wurde in 50 ml 5%iger Cadmiumacetatlösung aufgefangen. Anschließend wurde mit 5 ml 0,001 n

Jodlösung, dann mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 0,001 n Thiosulfatlösung titriert.

Tabelle 2. *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach Methode B.*

Versuch Nr.	H_2S-Menge eingesetzt μg	H_2S-Menge bestimmt μg	H_2S-Menge bestimmt in % der eingesetzten Menge
1	63,99	61,2	96
2	12,2	11,6	96
3	19,3	19,5	101
4	28,9	27,8	94
5	63,99	59,1	93
6	24,4	24,6	101
7	14,4	25,9	106
8	14,4	23,2	95

Tabelle 3. *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach Methode C.*

Eingesetzt μg H_2S	Bestimmt μg H_2S	H_2S bestimmt in % der eingesetzten Menge
34,5	32,9	96
17,25	17,25	100
17,25	17,1	99

D) Je 10 ml einer 2%igen Cadmiumacetatlösung, mit Essigsäure auf p_H 4 eingestellt, wurden mit abgestuften Mengen H_2S versetzt, auf 25 ml aufgefüllt und bei λ 4000 Å gemessen. Die Farbintensität der Cadmiumsulfidlösung folgte nicht dem Beerschen Gesetz, jedoch konnte empirisch eine Eichkurve erhalten werden. Bei geringen H_2S-Mengen trat lediglich eine Trübung, bei größeren bereits eine erkennbare Gelbfärbung auf. (Abb. 2, S. 181 zeigt die Eichkurve.) Die Fehlergrenze kann bei vorsichtiger Beurteilung mit mindestens $\pm$ 10% angegeben werden.

Die Zersetzung von Natriumsulfid, Austreiben des Schwefelwasserstoffs usw. erfolgte wie unter A. Zur Absorption des Gases wurden 25 ml Cadmiumacetatlösung gebraucht. Eingeleitet wurde mit einer sehr feinen Capillare; eine Fritte ist nicht geeignet, weil sich an den Glaskörper Cadmiumsulfid ansetzt, das so der Messung entzogen wird.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	H_2S-Menge eingesetzt μg	H_2S-Menge bestimmt μg	H_2S-Menge bestimmt in % der eingesetzten Menge
1	22,04	23,5	107
2	22,04	23,0	104
3	18,82	19,2	102
4	18,82	20,0	106
5	23,52	23,0	98
6	23,52	23,5	100
7	14,11	14,3	101
8	14,11	13,5	94
9	25,7	28,0	109
10	28,2	31,0	110

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Menge von 10—30 μg beschrieben.

Man absorbiert das Gas in einer verdünnten Jodstärkelösung und berechnet die H_2S-Menge durch colorimetrische Messung der Abnahme der Extinktion oder durch Titration des überschüssigen Jods mit Thiosulfat.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Schwefelwasserstoff in Cadmiumacetatlösung aufzufangen, anschließend das Cadmiumsulfid mit Jod und Salzsäure zu oxydieren und das überschüssige Jod mit Thiosulfat zu titrieren.

Durch Titration konnte der Schwefelwasserstoff bei Mengen von 10—30 μg auf $\pm$ 5% genau bestimmt werden.

Wir sprechen der Zellwolle-Lenzing A.G. für großzügige Förderung und für die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit unseren aufrichtigen Dank aus. Wir danken ferner Herrn Doz. Dr. Erich Treiber* für wertvolle Anregungen.

Literatur.

[1] Cramer, F.: Angew. Chemie **64**, 437 (1952). — [2] Fischer, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2234 (1883). — [3] Koren, H., u. W. Gierlinger: Mikrochim. Acta **3**, 220 (1953); vgl. diese Z. **142**, 388 (1954). — [4] Sonnenschein, W., u. K. Schäfer: diese Z. **140**, 15 (1953). — [5] Treiber, E., H. Koren u. W. Gierlinger: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 32 (1952); vgl. diese Z. **144**, 378 (1955). — [6] Wiborgh, J.: Stahl u. Eisen **6**, 230 (1886).

Prof. Dr. O. Kratky, Graz, Halbärthgasse 5.

Aus dem analytischen Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG.
vormals Meister Lucius u. Brüning, Werk Naphtol-Chemie, Offenbach/Main.

Bestimmung von Phenol in Salicylsäure.

Von
E. v. Schivizhoffen.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. Dezember 1954.)

Für unsere Arbeiten benötigten wir ein Verfahren, welches erlaubte, geringste Mengen Phenol bis herunter zu 0,1% in Salicylsäure quantitativ zu erfassen. Die bisher bekannt gewordenen Verfahren beruhen auf der Trennung der beiden Komponenten auf Grund ihrer verschiedenen Acidität. So bildet Salicylsäure mit Natriumhydrogencarbonat in wäßriger Lösung ein Natriumsalz, das mit Äther oder Chloroform nicht ausschüttelbar ist, während sich das freie Phenol gut in organischen Phasen

* Dzt. Cellulosaindustrien Centrallaboratorium, Stockholm.

löst. K. D. Schtscherbatschew[2] trennt nach Herstellung eines hydrogencarbonathaltigen Mediums das Phenol über eine Wasserdampfdestillation ab und bestimmt es bromometrisch. Exakte Ergebnisse soll dieses Verfahren nur bei Gehalten unter 0,01% Phenol liefern. A. Beythien u. P. Atenstädt[1] nehmen die Trennung aus Hydrogencarbonatlösung direkt durch Ausätherung vor und bestimmen das Phenol ebenfalls bromometrisch.

Bei der Prüfung der Verwendbarkeit dieser Verfahren für unsere Zwecke stellte es sich jedoch bald heraus, daß ihre Genauigkeit in dem fraglichen Bereich nicht genügte. Bei Ausführung der Methode von Schtscherbatschew gelang es uns nicht, blindwertfrei zu arbeiten. Selbst völlig phenolfreie Salicylsäure zeigte einen gewissen, mit der Höhe der Einwaage schwankenden Blindwert, der als Phenol hätte gerechnet werden müssen. Wenn man voraussetzt, daß Salicylsäure aus hydrogencarbonathaltiger Lösung tatsächlich nicht wasserdampfflüchtig ist, so kann es sich bei den Blindwerten nur um unter diesen Bedingungen aus Salicylsäure gebildetes Phenol handeln.

Schtscherbatschew schreibt eine Einwaage von 10 g und die Verwendung von 0,1 n Maßlösungen vor. Durch eine einfache Berechnung kann man sich rasch davon überzeugen, daß somit bei einem Gehalt von 0,01% Phenol nur 0,64 ml 0,1 n Kaliumbromid/Kaliumbromatmaßlösung verbraucht werden. Man darf daher von seiner Methode keine genauen Resultate erwarten, zumal der Gehalt an 0,01% Phenol bereits eine obere Grenze darstellen soll.

Die Methode von Beythien u. Atenstädt ist relativ genauer, doch erhielten wir mit ihr bei Phenolgehalten zwischen 0,1% und 1,0% noch immer Fehler. Phenolgehalte über 1% lassen sich jedoch recht exakt ermitteln. Natürlich lassen sich Phenol und Salicylsäure ähnlich wie nach dem Verfahren von Beythien u. Atenstädt auch aus ammoniumsulfat- und kochsalzhaltiger Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff trennen, doch empfiehlt sich dieses Verfahren aus eben angeführten Gründen nicht für unsere Zwecke. So blieb uns nur der Weg, nach einem neuen Verfahren zu suchen, welches die Resultate rasch und ohne großen apparativen Aufwand liefern sollte.

Im gewünschten Bereich von 0,1—1,5% Phenol liefert eine colorimetrische Methode die sichersten Ergebnisse. Wir überprüften deshalb den Weg, das Phenol mit einer Diazoverbindung zu einem Farbstoff zu kuppeln, der sich leicht von der Salicylsäure und deren vermutlich ebenfalls entstehendem Kupplungsprodukt abtrennen läßt. Nach manchen vergeblichen Versuchen mit Diazokörpern höheren Molgewichtes, die infolge ihrer Molekülgröße die notwendige Differenzierung der Aciditäten zwischen Phenol- und Salicylsäurefarbstoffen stark unterdrückten,

fanden wir im diazotierten 3-Nitranilin die geeignete Verbindung, die über die Kupplungsprodukte die Trennung der beiden Komponenten ermöglichte. In schwach saurer Lösung (p_H 5,5—6) kuppelt diazotiertes 3-Nitranilin mit Phenol rasch zu einem gelben Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum bei etwa 420 mμ (Abb. 1), während die Kupplung auf Salicylsäure unter diesen Bedingungen verzögert eintritt. Der vom Phenol nicht verbrauchte Überschuß an diazotiertem 3-Nitranilin wird von der Salicylsäure weggekuppelt. Nach Ausschütteln der angesäuerten Farbstofflösung mit Benzol trennt man den Salicylsäurefarbstoff quantitativ durch Ausschütteln des Benzols mit Natriumhydrogencarbonatlösung ab. Der Phenolfarbstoff wird nun seinerseits mit verdünnter Natronlauge aus dem Benzol ausgeschüttelt und colorimetriert. Das vom Salicylsäurefarbstoff befreite Benzol direkt zu colorimetrieren, empfiehlt sich nicht, weil der Phenolfarbstoff in Benzol eine zu geringe Farbintensität zeigt. Ebenso verbietet sich eine Kupplung in alkalischem Gebiet, weil so einmal unkontrollierbare Mengen der zu einem geringen Teil in nichtkuppelnder Form vorliegenden Diazokomponente über die Benzollösung mit in die Natronlauge gebracht werden und zum anderen durch die Fähigkeit des Phenols, in alkalischer Lösung dreifach zu kuppeln, Farbvertiefungen eintreten, die bei der colorimetrischen Messung stark stören.

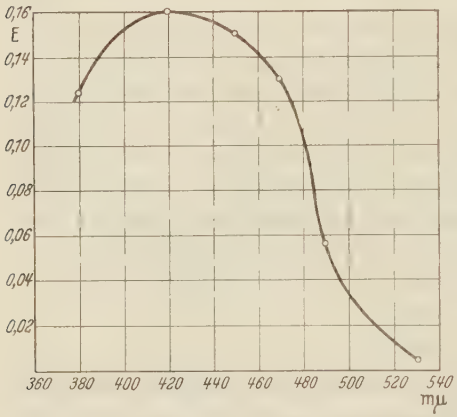


Abb. 1. Absorptionskurve des Kupplungsproduktes von diazotiertem 3-Nitranilin auf Phenol. — Elko II, 1 cm-Küvette, Gehalt 0,3% Phenol.

Tabelle 1.

Salicylsäure	Phenol eingesetzt	Phenol wiedergefunden
100 %	0 %	0 %
99,9%	0,1%	0,11%
99,5%	0,5%	0,48%
99,0%	1,0%	1,05%

Voraussetzung für das einwandfreie Gelingen der Ausschüttelungsoperationen ist das Arbeiten mit absolut dichten Schütteltrichtern.

Die Erhöhung der Menge der Diazolösung und der Kupplungszeit auf das Doppelte brachte dieselben Resultate.

4-Oxybenzoesäure wird als Phenol miterfaßt.

Um über den erreichbaren Genauigkeitsgrad Aufschluß zu geben, werden in Tab. 1 einige Werte angeführt.

Arbeitsvorschrift.

Reagenzien: Diazolösung: Man löst 0,3 g reinstes 3-Nitranilin in einem Kölbchen in 30 ml 2 n Salzsäure, verdünnt auf etwa 50 ml, kühlt auf 5° C ab und läßt nun 2,2 ml ebenso gekühlte n Nitritlösung so einlaufen, daß die Spitze der hierzu verwendeten Pipette leicht in die Lösung eintaucht.

Nach 10 min ist die Diazotierung beendet. Man filtriert jetzt rasch durch ein kleines doppeltes Faltenfilter in ein 100 ml-Meßkölbchen ab, wäscht gut nach, kühlt wieder auf etwa 5° C ab und füllt auf. In Eis aufbewahrt ist die Lösung einen Tag haltbar.

Pufferlösung: 53 g sekundäres Natriumphosphat ($NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$) und 23,8 g primäres Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$) löst man mit destilliertem Wasser zu 1 Liter.

10%ige Natriumacetatlösung; 2n Salzsäure; Natriumhydrogencarbonatlösung, kalt gesättigt; 0,2 n Natronlauge; Benzol, reinst.

Ausführung: 1,0 g der phenolhaltigen Salicylsäure wird in 50 ml 10%iger Natriumacetatlösung gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung bringt man 1 ml in einen 100 ml fassenden Schütteltrichter, fügt 10 ml der Pufferlösung zu und ergänzt das Volumen mit Wasser auf etwa 30 ml. Bei dem jetzt vorliegenden p_H-Wert von 5,5—6 kuppelt man nun mit 1 ml der Diazolösung und läßt die Farbstofflösung 15 min stehen. Danach ist das gesamte Phenol ausgekuppelt und das überschüssige Diazosalz von der Salicylsäure verbraucht worden. Nun säuert man mit 2 n Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion an und schüttelt die Farbstofflösung zweimal mit je 30 ml Benzol kräftig aus. Aus dieser Benzollösung entfernt man durch 3—4maliges Ausschütteln mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung den darin löslichen Farbstoff der Salicylsäure. Danach schüttelt man mit etwa 40 ml 0,2 n Natronlauge in 2 Portionen den Farbstoff des Phenols aus der Benzollösung aus, filtriert die natronalkalische Lösung durch ein Faltenfilter in ein 50 ml-Kölbchen, wäscht kurz nach und füllt mit Wasser auf. Die Farbtiefe ist sofort meßbar unter Verwendung des ELKO II, 1 cm-Küvette, Filter S 42. Die Eichkurve ist eine Gerade (Abb. 2).

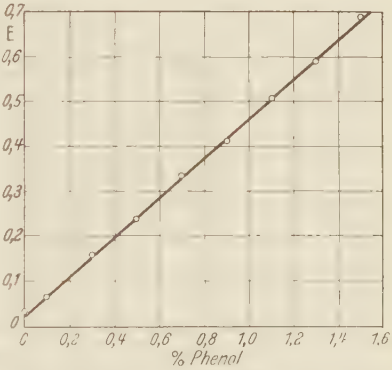


Abb. 2. Eichkurve für die Bestimmung von Phenol in Salicylsäure. — Elko II, Filter S 42. 1 cm-Küvette.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Analytischen Laboratoriums der Farbwerke Hoechst AG, Werk Naphtol-Chemie Offenbach, Herrn Dr. Hermann Danz für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und anregende Diskussionen zu danken.

Literatur.

[1] Beythien, A., u. P. Atenstädt: Chem. Zbl. **1907** II, 1553. — [2] Schtscherbatschew, K. D.: Chem. Zbl. **1935** II, 250; vgl. diese Z. **113**, 377 (1938).

Dr. Egbert v. Schivizhoffen, Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius u. Brüning, Werk Naphthol-Chemie Offenbach, Mainstraße 169.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Papierchromatographie von Saccharin-Dulcinmischungen.

Von

Angelo Castiglioni.

(Eingegangen am 5. Januar 1955.)

Ich beschäftigte mich bereits seit einiger Zeit mit dem Nachweis von Saccharin in Weinen mittels Papierchromatographie[1], wobei es mir in einigen Fällen gelang, die Gegenwart des Saccharins festzustellen, indem ich entweder direkt von dem auf das Papier gebrachten Weine ausging, oder in allgemeiner anwendbarer Weise zuerst wenige Milliliter Wein mit Äthyläther auszog und dann die Chromatographie des ätherischen Auszugs vornahm. Als Eluierungsmittel verwendete ich eine Mischung von normalem Butylalkohol und Ammoniumhydroxyd (D 0,88) im Verhältnis 4 : 1. Zur Entwicklung benutzte ich das von A. Gandini[3] angegebene Reagens, nämlich eine Kupfer-Ion enthaltende, mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von α-Naphthylamin.

Es ist bekannt, daß das Saccharin sehr oft mit Dulcin (p-Phenetolcarbamid) gemischt angewendet wird, um einen besseren Geschmack und eine Erhöhung des Süßungsvermögens zu erreichen. Auch in diesem Fall gestattet die Papierchromatographie in ganz einfacher, empfindlicher Weise die Trennung und den Nachweis der beiden Süßmittel.

Bei Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 und der schon erwähnten Mischung von Butanol und Ammoniumhydroxyd als Eluierungsmittel zeigt das Saccharin bei Temperaturen von 15—18° C einen R_f-Wert von etwa 0,3, während im selben Temperaturbereich das Dulcin etwa R_f 0,8 aufweist.

Zur Entwicklung des Chromatogramms prüft man auf Dulcin, das mit Salpetersäure einen intensiv gelben Fleck bildet (Reaktion von G. Denigès und R. Tourrou[2]). Darauf weist man unter Anwendung des schon genannten[3] α-Naphthylaminreagenses die Gegenwart von Saccharin nach. Unter den nachstehend angegebenen Modalitäten ist der Nachweis der beiden Süßmittel in ihren Mischungen auch in den kleinen Mengen möglich, die normalerweise Gegenstand papierchromatischer Trennungen sind, nämlich in Mengen von etwa 20 μg.

Zum praktischen Gebrauch ist es wegen der Schnelligkeit und Einfachheit der Ausführung ratsam, die aufsteigende Chromatographie anzuwenden, die folgendermaßen ausgeführt werden kann. Auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 bringt man ungefähr 3 cm vom unteren Rande entfernt einen oder mehrere Tropfen des Lösungsgemisches der beiden Süßmittel, so daß sich auf dem Papier je etwa 20 μg

der beiden Substanzen befinden. Man taucht das untere Ende des Streifens in ungefähr 50 ml einer Mischung von n-Butanol-Ammoniumhydroxyd (D 0,88) (4 : 1) und beläßt es dort, bis das Eluierungsmittel eine Höhe von etwa 10 cm über dem Startpunkt erreicht hat, was einige Stunden beansprucht. Der bei normaler Temperatur getrocknete Streifen wird dann mit einer Mischung, bestehend aus 1 Teil konzentrierter Salpetersäure und 4 Teilen Aceton, besprüht. An der Stelle, wo sich der Dulcinfleck befindet, erscheint beim Trocknen eine intensiv gelbe Färbung. Hierauf wird der Streifen etwa 5 min lang in eine mit gasförmigem Ammoniak gesättigte Atmosphäre gebracht, um die Salpetersäure, die noch den Streifen tränkt, zu neutralisieren. Die gelben Flecke des Dulcins nehmen einen ausgeprägt braunen Ton an. Dann wird der Streifen mit einer 0,1%igen Lösung von α-Naphthylamin in 95%igem Alkohol unter Hinzufügung von 4—5 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kupferacetat und von 2—3 Tropfen Eisessig besprüht. Beim Trocknen erscheint Saccharin als charakteristisch veilchenblauer Fleck.

Literatur.

[1] Castiglioni, A.: Atti Accad. vite, vino, Siena **6** (1954). — [2] Denigès, G., u. R. Tourrou: C. R. Acad. Sci. (Paris) **173**, 1184 (1921). — [3] Gandini, A.: Farmaco (Pavia) **1**, 34 (1946).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. *Über Elektrodenformen und ihre Anwendung in der Emissionsspektralanalyse* berichtet H. Svejda[1]. An Hand von 76 Literaturstellen werden sowohl die gebräuchlichsten Elektrodenformen zusammengestellt als auch Erfahrungen bei der Erprobung neuer Formen mitgeteilt. Besprochen werden Selbstelektroden aus kompaktem Material, die im allgemeinen als Stäbchen von 3—6 mm Durchmesser in Normalform, Kuppenform, Dachform und Spitzenform ausgebildet sind. Es wird betont, daß bei gleichzeitiger Bestimmung mehrerer Bestandteile im allgemeinen nur eine geeignete Elektrodenform existiert. Die Formgebung der Elektroden durch Feilen mit der Hand führt zu schlechter reproduzierbaren Analysenergebnissen als die durch maschinelle Bearbeitung. Für die Herstellung von Selbstelektroden aus Blechen, Folien, dünnen Drähten und ungeformten Stücken, sowie durch Brikettieren des Untersuchungsmaterials werden verschiedene Verfahren aufgezählt und im Hinblick auf ihren Anwendungsbereich bewertet. Den Übergang zur Besprechung der Trägerelektroden bildet ein Abschnitt über Lokalanalysen und die Untersuchung von Mikroproben. Als Trägerelektroden werden zur Zeit Kohle- und Graphitelektroden am häufigsten verwendet. Nach Erwähnung der „globule-arc"-Methode werden einige neue Trägerelektrodenformen beschrieben, wobei sich in gewissen Fällen auch eine besondere Formgebung der Gegenelektroden als vorteilhaft erweist. Im Rahmen der Lösungsspektralanalyse finden unter anderen

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 117—127 (1954). Hauptpunzierungs- und Probieramt, Wien.

das „porous-cup"-Verfahren, die „copper-spark"-Methode, sowie die „quenched-electrode-procedure" und Modifikationen dieser Verfahren besondere Erwähnung. Mit einer Zusammenstellung handelsüblicher Elektrodenformen unter Angabe des jeweiligen Anwendungszweckes wird die Arbeit, die eine Vielzahl von Einzelheiten bringt, abgeschlossen. H. Zettler.

J. Gillis und J. Eeckhout[1] entwickeln und demonstrieren am Beispiel der *Bestimmung des Magnesiumgehalts von Gußeisen ein neues und elegantes Verfahren der spektrochemischen Gehaltsbestimmung ohne Standardproben.* Bei diesem Verfahren wird die unbekannte Probe nicht nur nach Zugabe bekannter Mengen des gesuchten Elementes, hier des Magnesiums, sondern auch nach Verdünnung mit einem Neutralstoff (Graphit) auf die Konzentrationen $X/4\,\%$, $X/2\,\%$ und $3X\ 4\,\%$ spektrographisch untersucht. Diese Arbeitsweise ermöglicht, wie in einer mathematischen Ableitung gezeigt wird, bei geeigneter Abstufung der Zusätze auch ohne Kenntnis seiner chemischen Bindung eine sichere Bestimmung des gesuchten Elements. — Wie die Versuchsergebnisse der Bestimmung von Magnesium in magnesiumhaltigem Graphit beweisen, liefert das neue Verfahren sehr befriedigende Ergebnisse.

R. G. Keenan und Ch. E. White[2] prüften die *Eignung der Carbonate und Chloride von Kalium, Natrium und Lithium für die Unterdrückung der* im Spektralbereich von 3500—4800 AE auftretenden *Cyanbanden.* Verf. kamen bei ihren, mit Hilfe eines Bausch u. Lomb-Littrow-Spektrographen im Gleichstromdauerbogen mit Graphitelektroden durchgeführten Untersuchungen zu folgenden Feststellungen: 1. Die Spaltbreite bei der Aufnahme darf beim obengenannten Spektrographen 10 μ nicht überschreiten. — 2. Als Elektroden eignen sich Graphitstäbe, in denen ein 3 mm tiefer, mit zentralem Graphitstift von 1 mm ⌀ (Centerpost) versehener Krater von 6 mm ⌀ angebracht ist. — 3. Die Menge des zur Unterdrückung der Banden angewandten Alkalisalzes, das mit der Probe gemischt wird, ist so zu bemessen, daß bei Beendigung der Belichtung noch Alkalisalz vorhanden ist. Bei einer Belichtungszeit von 30 sec und einer Bogenstromstärke von 4,5 A genügt es, den Krater zur Hälfte zu füllen. — 4. Das Intensitätsverhältnis Linie Bande war bei 5 μ breitem Spektrographenspalt und Verwendung von Lithiumchlorid bei 9 A Bogenstromstärke und 10 mm Elektrodenabstand günstiger als bei 4,5 A und 4 mm. — 5. Für quantitative Untersuchungen eignet sich ein Gemisch aus 1 Tl. Lithiumchlorid und 2,5 Tl. Graphit, das in einer Menge von 20—22 mg in den Krater eingefüllt wird. Auf diese Füllung tropft man 0,05 ml der Probelösung, trocknet während 2 Std bei 105° C und untersucht anschließend im 9 A-Gleichstrombogen. — Verf. verwendeten ihr Verfahren zur *Bestimmung von 0,1—3 µg Mo, V, Ti und Pb.* Sie benutzten die Linienpaare Mo 3798,252 — Cu 3274, Mo 3902, 963 — Cu 3274, V 4111,785 — Cu 3274, V 3183,982 — Cu 3274, V 3703,584 — Cu 3274, Ti 3653,496 — Cu 3274, Pb 4057,820 — Cu 3274 und erreichten einen mittleren Fehler von 8%.

R. Ricard[3] klärte durch systematische Untersuchung synthetischer Mischungen den *Einfluß von Graphit auf die Anregung ausgewählter Linien der Haupt- und Nebenbestandteile feuerfester Materialien.* Als Proben dienten Gemische von Email, von Tonerde sowie von Tonerde + 20% Titandioxyd mit reinem Kupfercarbonat. Diese als A, B bzw. C bezeichneten Substanzen wurden sowohl direkt als auch nach Verdünnen mit ½ bis 8 Gewichtsteilen Graphitpulver im 8 A-Gleichstrombogen verdampft und angeregt. Bei Auswertung der Mischungen von A wurden die Linien Al 2568, Al 2575, Si 2631, Ti 2956, Mg 2779 sowie Sb 2598 aus-

[1] Spectrochim. Acta **5**, 409—416 (1953). Univ. Gent (Belgien).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 887—892 (1953). Univ. of Maryland, College Park, Md.
[3] Spectrochim. Acta (Rom) **5**, 417—421 (1953). Fac. Sci. Lyon (Frankreich).

gemessen und auf Cu 2618 als Leitlinie bezogen. Die Ausmessung der Aufnahmen von B und C beschränkte sich auf die Al-Linien 2568, 2575, 2652 und 2660 sowie die Cu-Linie 2824 als Bezugslinie. Aus den Meßwerten folgt, daß die Absolutintensität von Al-, Mg-, Ti und Si-Linien der A-Mischungen mit wachsendem Graphitgehalt zunächst ansteigt, um bei weiterem Zusatz von Graphit annähernd konstant zu bleiben bzw. langsam wieder abzusinken, während die Intensität von Cu- und Sb-Linien nicht wesentlich beeinflußt wird. — Ganz analog wie in Email-Mischungen (A) verhalten sich die Aluminiumlinien in den mit Aluminiumoxyd bzw. Aluminiumoxyd — Titandioxyd hergestellten B- und C-Mischungen. Von praktischem Interesse ist die Beobachtung, daß die Intensitätssteigerung der Al-Linien durch das in den C-Mischungen vorhandene TiO_2 bei ausreichender Graphitzugabe verschwindet. Die Arbeit, welche zu weiteren Untersuchungen anregen dürfte, schließt mit dem Versuch einer Erklärung der beobachteten Effekte.

J. K. Hurwitz[1] bespricht in seiner Veröffentlichung den *Einfluß des Linienuntergrundes sowie der letzten Verunreinigung der bei Aufstellung von Eichkurven verwendeten Reinsubstanzen* am Fall der *Bestimmung von Cadmium in Zink*. Er kommt zu dem Schluß, daß der Untergrund berücksichtigt werden muß, sobald seine Intensität $^1/_{10}$ der Linienintensität erreicht oder übersteigt. Die „restlichen Verunreinigungen" bewirken — ebenso wie der Untergrund — eine Krümmung der Eichkurven und können auf Grund dieser Erscheinung bestimmt werden. Dies soll sogar geschehen, wenn ihre Konzentration so gering ist, daß bei der spektrographischen Prüfung der Reinsubstanz keine aus dem Untergrund hervortretenden Linien der restlichen Verunreinigung wahrnehmbar sind. Wegen Einzelheiten der Korrektur muß auf die Arbeit verwiesen werden.

Da die für physikalische und chemische Eigenschaften von mattierter *Zellwolle* wichtigen *Spurenelemente*, welche *in der Zellwollasche* in Konzentrationen von 0,001—1% neben 90% Titandioxyd vorhanden sind, mit Hilfe eines 9 m-12-Spektrographen nicht direkt bestimmt werden konnten, erprobten F. Pohl und E. Treiber[2] ein Verfahren zu ihrer Abtrennung vom Titan sowie dem als Aufschlußmittel erforderlichen Kaliumpyrosulfat. — *Arbeitsvorschrift.* Man schließt die Asche von 1 g getrockneter Zellwolle mit Kaliumpyrosulfat auf, löst die Schmelze kalt in 50 ml bidest. Wasser, versetzt mit 5 ml einer 10%igen Ammoniumtartratlösung, 10 ml eines Acetatpuffers (p_H 5) sowie 2 ml Zinkacetatlösung (1 mg Zn^{2+}/ml) und fällt nach Erwärmen auf 70° C mit 10 ml einer 5%igen Lösung von „T-Carbat"[3] (substituiertes Dithiocarbaminat). Den Niederschlag, der die Spurenelemente enthält, saugt man ab, wäscht aus und raucht nach Lösen in Salpetersäure mit Perchlorsäure ab. Den Abdampfrückstand löst man in 0,1 ml Salzsäure (1:1) und untersucht ihn spektrographisch, gegebenenfalls nach Zugabe von Beryllium als Leitelement. Diese Arbeitsmethode gestattet die Bestimmung von 0,00001% Cu, Fe und Mn, von 0,0001% Co, Ni und V sowie von 0,001% Cr, Pb und Mo an aufwärts. Angaben über Anregungs- und Aufnahmebedingungen sowie Analysenlinien sind nicht in der Veröffentlichung enthalten.

G. E. Heggen und L. W. Strock[4] beschreiben ein *Verfahren zur Isolierung und Anreicherung von Spurenelementen* für die spektrochem. Untersuchung, das sie in

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1028—1031 (1953). Dptm. Mines a. Techn. Survey, Ottawa, Ont. (Canada).

[2] Melliand Textilber. **34**, 747—748 (1953). Techn. Hochsch. u. Univ. Graz.

[3] Gleu, K., und R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 859—863 (1953). Albany Medical College, Albany und Res. Lab., Saratoga Springs, N.Y. (USA).

Anlehnung an einen Vorschlag von Mitchell und Scott entwickelten. — *Ausführung.* 30—50 g der Probe werden — nötigenfalls nach Zerstörung der organischen Substanz mit Hilfe von $HNO_3 + H_2SO_4$ bzw. $H_2SO_4 + HNO_3 + HClO_4$ (anschließend Abrauchen notwendig) — in Lösung gebracht; als Lösungsmittel dienen meistens 100 ml 10%ige Salzsäure. Die Probelösung wird nach Zugabe einer bekannten Menge Indiumlösung — 5 mg In bei schwach verunreinigten Proben — und einer 5%igen Oxychinolinlösung in 2 n Essigsäure (meistens 10 ml) auf p_H 1,8 eingestellt. Hierauf werden 45 ml 2 n Ammoniumacetatlösung zugegeben und durch weitere Zugabe von NH_4OH bzw. Essigsäure wird unter Kontrolle mittels eines p_H-Meters ein p_H-Wert von 5,2 eingestellt. Unter diesen Bedingungen fallen Kobalt, Kupfer, Eisen, Molybdän, Nickel und Zink quantitativ aus. Durch Zugabe von 0,2 g Tannin (gelöst in 2 ml 2 n Ammoniumacetat) und 0,02 g Thionalid (gelöst in 2 ml Eisessig) fällt man ebenfalls bei p_H 5,2 die durch Oxin nicht erfaßbaren Spurenelemente. Der Niederschlag wird nach gründlichem Auswaschen in gewogenem Tiegel langsam bei 450° C verascht. Der Glührückstand wird gewogen und mit solchen Mengen Indiumoxyd und Kohlepulver gemischt, daß die fertige Mischung 12,1% In_2O_3 und 66,66% Kohlepulver enthält. Die Mischung wird in den etwa 1,6 mm weiten und 4 mm tiefen Krater einer auf 3,5 mm Außendurchmesser abgedrehten Kohleelektrode, die als Anode dient, eingefüllt und mit einer 4,7 mm starken, 25,4 mm lange Kohle als Gegenelektrode im Gleichstrombogen angeregt. Nach einer Vorerhitzung von 10 sec bei 5,5 A wird mit 6 A Bogenstrom 20 sec länger als zur völligen Verdampfung der Probe erforderlich exponiert; als Aufnahmegerät dient ein auf dem Bereich von 2450—3450 Å eingestelltes Littrow-Gerät. Ausgewertet werden folgende Linien: In 2932,6 Å, In 3258,6 Å (als Leitlinien), Ag 3280,7, Al 3082,2, Al 2652,5, Bi 3067,7, Co 3044,0, Co 3453,5, Cr 2835,6, Cr 3021,6, Cu 3274,5, Cu 2961,2, Ga 2943,6, Ge 2651,2, Fe 2788,1, Mo 2816,2, Ni 3050,8, Pb 2833,1, Sn 2840,0, Sn 3175,0, V 3184,0, Zn 3345,0, Cd 3403,7 Å. — Die Arbeit enthält zahlreiche Beispiele für die Anwendung der Isolierungs- und Anreicherungsmethode auf technische, bodenkundliche und biologische Probleme. Aus ihnen geht hervor, daß dieses Verfahren selbst in ungünstigen Fällen die Bestimmung von Spurenelementen im Konzentrationsbereich von 10^{-3}% mit einem relativen Fehler von 20% gestattet.

W. T. Mathis[1] beschreibt die *spektrochemische Bestimmung von K, Ca, Mg, P, Mn, Fe, Al, Zn, Na, Cu, B und Mo in pflanzlichen Materialien.* 1 g des lufttrockenen, zerriebenen Materials wird bei 550° C verascht; die Asche wird mit verd. Salzsäure behandelt und zur Trockne gedampft. Der Trockenrückstand wird mit 5 ml einer durch Mischen von 10 ml 2%iger Kobaltlösung mit 150 ml Salzsäure und Auffüllen zum Liter hergestellten „Leitlösung" aufgenommen. 0,1 ml der so erhaltenen Probelösung bringt man Tropfen für Tropfen auf die aus Graphitpulver bestehende Füllung eines in einer gereinigten, 6,4 mm starken Kohleelektrode gebohrten Kraters von 6 mm Tiefe und 5 mm Ø. Die Elektrode wird dann während 2 Std bei 130° C getrocknet und bis zur Verwendung im Exsiccator aufbewahrt; als Gegenelektrode dient ein zugespitzter Kohlenstab. Die Elektroden werden so in ein Funkenstativ gespannt, daß der Elektrodenabstand 3,2 mm beträgt; angeregt wird mittels der A.R.L.a.c. spark source unit bei Einhaltung folgender Daten: 235 Volt Eingangsspannung, 80 Volt Primärspannung, 2 KVA-Leistungsstufe, 0,021 mF Kapazität und 360 μH Selbstinduktion. Die Aufnahme erfolgt mit dem 1,5 m-A.R.L.-Spektrographen bei 40 μ Spaltbreite und 25 sec Belichtungszeit auf Kodak-Spektrum-Analysis-Film Nr. 1. Nach der Entwicklung (3 min bei etwa 20° C mit D 19-Entwickler) und Trocknung des Films werden die Analysenlinien K 4044 und 4047,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 943—947 (1953). Agricult. Experim. Station, New Haven, Conn. (USA).

Ca 2997, Mg 2781 und 3337, Phosphor 2553 und 2555, Mn 2949, 2933 und 3460, Fe 3020,5 und 3021, Al 3082, Zn 3345, Na 3302, Cu 3274, B 2498, Mo 3133 Å sowie die Bezugslinie 3044 Å (Co) mit dem Projektion-Comparator-Densitometer unter Verwendung der zuvor mit einem Zweistufenfilter ermittelten Schwärzungskurve ausgewertet. Die spektrochemisch ermittelte Zusammensetzung der Pflanzenaschen stimmt befriedigend mit den auf andere Weise ermittelten Werten überein. Wegen Einzelheiten des Verfahrens und der Auswertung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. W. Schuhknecht.

C. L. Waring und C. S. Annell[1] wenden *ein halbquantitatives spektrographisches Verfahren zur Analyse von Mineralien, Gesteinen und Erzen* an. Hierbei werden die Substanzen pulverisiert, mit Graphitpulver vermengt und auf Graphitelektroden im Gleichstromdauerbogen verarbeitet. Die halbquantitative Bestimmung der Bestandteile erfolgt an Hand von Testplatten. Auf diesen sind mit analogen Entladungsbedingungen Konzentrationsreihen der zu bestimmenden Elemente in dekadischer Abstufung aufgenommen. Durch visuellen Intensitätsvergleich erfolgt dann die halbquantitative Auswertung, die sich natürlich auf die Angabe „mehr" oder „weniger als 0,1% . . . 0,01% . . ." usw. beschränken muß. Die Nachweislinien werden tabellarisch wiedergegeben. Ihre Auswahl und die Berücksichtigung möglicher Koinzidenzen erfolgt analog den — nicht zitierten — Gerlach-Riedlschen Tabellen. Interessant sind die Beobachtungen über gegenseitige Beeinflussung der Bestandteile: Calciumfluorid verstärkt die Aluminiumlinien, so daß sie 10mal zu intensiv erscheinen. Andererseits ist in Feldspatproben ein Abschwächender Effekt zu beobachten. Fluor kann durch Beifügen einer Calciumchloridlösung als Calciumfluorid durch dessen Banden bei 5291 Å, 6037 Å und 6064 Å nachgewiesen werden. Die Belichtungszeit muß den verschiedenen Proben und dem Dampfdruck der nachzuweisenden Elemente angepaßt werden. J. van Calker.

Flammenspektralanalyse. W. Schuhknecht[2] behandelt in dieser Arbeit *das Gesamtgebiet der Flammenspektralanalyse*. Anschließend an einen kurzen historischen Überblick wird zuerst die Flammenspektrographie und anschließend die Flammenphotometrie unter apparativen und methodischen Gesichtspunkten behandelt. Der Verf. legt hierbei Wert auf eine klare Definition der Teilgebiete und empfiehlt zwischen *Flammenspektrographie*, *Flammenphotometrie* und *Flammenspektro*(photo)*metrie* zu unterscheiden. In dem der Flammenspektrographie gewidmeten Teil der Arbeit werden im einzelnen Prinzip, Konstruktion und Wirkungsweise von Zerstäuberbrennern, die Forderungen, welche an einen zur Aufnahme von Flammenspektren bestimmten Spektrographen sowie die photographische Platte zu stellen sind, sowie schließlich Theorie und Praxis der qualitativen und quantitativen Flammenspektrographie besprochen. Besondere Aufmerksamkeit galt der Diskussion der quantitativen Auswertung, bei welcher Verf. dem klassischen Verfahren Lundegardhs eine von ihm befolgte Arbeitsweise gegenüberstellt und auch die sinnvolle Ausführung der „Messung neben der Linie" behandelt. Der Abschnitt „Flammenspektrographie" schließt mit einem Vergleich der Flammenspektrographie mit chemischen sowie anderen spektrochemischen Analysenverfahren. — In dem Teil „Flammenphotometrie" werden der optische und elektrische Aufbau von Flammenphotometern, Wahl und Einfluß von Filtern und Strahlungsempfängern und schließlich die Ausführung flammenphotometrischer Messungen dargestellt. Großen Raum nimmt hierbei das Studium der Anregungsbeeinflussung eines Elements durch ein zweites in der Lösung anwesendes Element ein. Untersucht wurde der Einfluß von Li, Na, Ba, Sr, Cr, Ca, Mn, Al, Mg, Cd und Zn auf

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1174—1179 (1953). U. S. Geol. Survey, Washington.
[2] **Optik 10**, 245—268, 269—302 (1953). St. Ingbert.

Kalium (7665/7699 Å), der Einfluß von K, Na, Li, Ba, Sr, Cr, Ca, Mn, Al, Mg, Cd und Zn auf Natrium (5890/5895 Å), der Einfluß von K, Na, Ba, Cr, Ca, Mn, Al, Mg, Cd und Zn auf Lithium (6709 Å) sowie schließlich der Einfluß von K, Li, Na, Ba, Cr, Mn, Al, Mg, Cd und Zn auf Calcium (4227 Å). Zu diesem Zweck wurden die Eichkurven von K, Na, Li und Ca in Abwesenheit bzw. in Gegenwart verschiedener Mengen der Zusatzelemente ermittelt. Bei diesen Messungen ergab sich, daß das Zusatzelement die Anregung in manchen Fällen erhöht, in anderen wiederum beeinträchtigt. Es gibt aber auch zahlreiche Elementkombinationen, in denen der Zusatz bei niedrigen Konzentrationen des zu bestimmenden Elements eine Verstärkung, bei höheren jedoch eine Schwächung bedingt oder umgekehrt. In solchen Fällen tritt naturgemäß eine Überschneidung der mit und ohne Zusatz ermittelten Eichkurven ein. Wegen näherer Einzelheiten des umfangreichen Versuchsmaterials muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Veröffentlichung schließt mit einem Vergleich der Flammenphotometrie mit anderen Analysenverfahren sowie einem Ausblick auf die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung von Flammenphotometrie und Flammenspektrometrie. W. Schuhknecht.

A. Hegedüs und E. Pungor[1] geben eine sehr ausführliche *Zusammenfassung über Entstehung, Entwicklung und Stand der Flammenphotometrie* mit 375 Literaturangaben. J. Plank.

Bei der „Constant Ratio Method", die von F. L. Ashton[2] angegeben wird, handelt es sich um eine Übertragung des Gerlach-Schweit erschen Verfahrens der „Homologen Linienpaare" auf die Flammenspektrographie. Der Verf. bestimmte die — von ihm als Indexwerte bezeichneten — Fixpunkte einer Anzahl aus Kobaltlinien einerseits und Mn-, K-, Na- und Mg-Linien andererseits gebildeten homologen Linienpaare mit Hilfe von Eichlösungen, welche mit $CaCl_2$ gepuffert waren. Die aus Pflanzenaschen usw. hergestellten Probelösungen wurden in verschiedenem Verhältnis verdünnt, mit den der Eichung entsprechenden $CaCl_2$- und $CoCl_2$-Mengen versetzt und ebenfalls flammenspektrographisch untersucht. Aus Photometerwerten der Aufnahmen ergab sich — nötigenfalls durch Interpolation — die zum Erreichen der Fixpunktskonzentration erforderliche Verdünnung und damit der Gehalt der Probe an dem gesuchten Element. — (Im Hinblick auf die hervorragende Reproduzierbarkeit der als Lichtquelle benutzten Flamme scheint es dem Referenten zweifelhaft, ob die mit beträchtlichem Zeitaufwand verbundene Aufnahme von Verdünnungsreihen, welche die „Constant Ratio"-Methode erforderlich macht, dem klassischen Lundegardh-Verfahren vorzuziehen ist.)

Über den Einfluß der Oberflächenspannung auf die flammenphotometrische Analyse biologischer Flüssigkeiten stellte E. Ryssing[3] Untersuchungen mit Hilfe verschiedener Serumproben an, deren Oberflächenspannung zwischen 57 und 65 Dyn/cm lag. Er fand hierbei keinen Unterschied zwischen den direkt auf eine Standardlösung und den auf ein Leitelement (Li) bezogenen Meßwerten und schließt hieraus, daß ein Einfluß der Oberflächenspannung bei Verdünnung der Seren im Verhältnis 1 : 200 nicht besteht. W. Schuhknecht.

In einer Arbeit über *Flammenphotometrie* beschreibt M. Pinta[4] seine Zerstäubungseinrichtung. Als Brenngas dient ein Acetylenluftgemisch, in dessen

[1] Magyar Kémikusok Lapja (Z. Ver.ung. Chemiker) **9**, 178—186, 201—207 (1954) [Ungarisch]. Univ. Budapest.

[2] Spectrochim. Acta **5**, 426—435 (1935). Imp. Chem. Ind. Ltd., Bracknell, Berks. (England).

[3] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **5**, 321—323 (1953). Medic. Lab., Kopenhagen.

[4] Chim. analytique **36**, 126—130 (1954). Lab. spectrogr. de l'O.R.S.O.M., Paris.

Flamme die zu bestimmenden Elemente angeregt werden. Zum Nachweis von Natrium werden die D-Linien verwendet, und für Kalium seine beiden roten Grundlinien. (Die Wellenlängen werden für Na und für K falsch angegeben. D. Ref.) Calcium wird durch die CaO-Bande 6230 Å bestimmt. Die Isolierung der Linien erfolgt durch Filter. Ihre Intensität wird mit Photoelement und Galvanometer gemessen. In der Arbeit werden auch die bekannten Fehlerquellen, insbesondere Wechselwirkungen der Analysenbestandteile behandelt.

M. Servigne und G. de Montgareuil[1] teilen *einige Ergebnisse bei der Bestimmung der Elemente durch Flammenspektrophotometrie* mit. Nach einführenden Bemerkungen über die Grundlagen der spektrochemischen Analyse mit Flammenanregung behandelt Verf. die bei diesen Verfahren besonders häufig auftretenden Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Analysenbestandteilen. Dies führt ihn zu einem etwas merkwürdigen Verfahren, zur *flammenphotometrischen Aluminiumbestimmung.* Es ist bekannt, daß die Intensität der Calciumlinien durch gleichzeitig in der Flamme anwesendes Aluminium sehr stark beeinflußt wird. Hierauf beruht das Verfahren des Verf., der die Intensitätsänderung der Ca-Linie 4226 Å durch bekannte Al-Mengen mißt und in Eichkurven gegen die Al-Konzentration aufträgt. Einer Lösung mit unbekanntem Al-Gehalt werden also bekannte Ca-Mengen hinzugefügt. Dadurch erhält man Intensitäten der Ca-Linie, die gegenüber dem Sollwert bei reinen Ca-Lösungen durch den unbekannten Al-Gehalt verändert sind, und kann nun aus der Eichkurve die zu dieser Abweichung gehörende Al-Konzentration entnehmen. Naturgemäß ist diese Methode sehr anfällig gegen Störungen durch andere Analysenpartner. Im einzelnen wird auf die Wirkung von Strontium, Eisen und Chrom eingegangen. J. van Calker

Ultrarotspektroskopie. *Über Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel in der chemischen Analyse* berichten R. Suhrmann und H. Luther[2] eingehend in einer Monographie über „Neuere Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie". Es werden behandelt die Grundlagen der analytischen Anwendung der Ultrarotspektroskopie, die Strukturanalyse der Reinsubstanzen, die qualitative Analyse von Mehrkomponentengemischen und die quantitative Analyse. Das sehr ausführliche Literaturverzeichnis berücksichtigt die bis 1952 erschienenen Arbeiten.

I. Kössler[3] gibt an Hand von 63 Literaturhinweisen eine Übersicht über *Anwendungen der Ultrarotspektroskopie in der makromolekularen Chemie*, wobei u. a. auch auf die ausgedehnten Anwendungen in der Analyse hingewiesen wird. Man verwendet das Ultrarotverfahren hauptsächlich zur Bestimmung von Verunreinigungen, zur Bestimmung einzelner Isomerer in den Monomeren, zur Bestimmung des restlichen Monomerengehaltes im Polymeren, zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an endständigen oder anderen Gruppen im Makromolekül, zur Analyse unbekannter Polymerer usw.

J. M. Hunt und D. S. Turner[4] bestimmen *die Mineralbestandteile in Gesteinen*, indem sie die feingepulverte (Korngröße kleiner als 5 μ) und gleichmäßig auf dem üblichen NaCl-Fenster verteilte Probe untersuchen. Die Methode kann zur Bestimmung von *Quarz, Calcit, Aragonit, Dolomit, Gips, Baryt* u. ä. verwendet werden. Für

[1] Chim. analytique **36**, 115—117 (1954). Inst. Nation. Agronom., Paris.

[2] F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter und K. Schäfer: Fortschritte der chemischen Forschung, 2. Bd., 4. Heft, S. 758—879. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.

[3] Chem. Listy **48**, 784 — 791 (1954). [Tschechisch.] Univ. Prag.

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1169 –1174 (1953). Res. Lab. Oil Co., Tulsa, Okla. (USA).

Tonmineralien empfiehlt es sich, Modellproben als Vergleich zu verwenden. Man kann auf diese Art *Atapulgit, Kaolinit, Illit, Muscovit, Montmorillonit, Albit* u. a. identifizieren. Abbildungen der Spektra zwischen 2 und 16 μ in der Originalarbeit zeigen die Anwendungen bei geologischen Untersuchungen z. B. bei der Ölsuche.

H. KURTENACKER.

G. DUYCKAERTS[1] diskutiert für die Ultrarotspektrometrie *die Vorzüge der differentiellen Absorptionsanalyse*, deren Charakteristikum darin besteht, daß die Lösung der Probe nicht mit dem Lösungsmittel, sondern mit einer bekannten Lösung des gesuchten Stoffes verglichen wird. Verf. weist ihre Überlegenheit gegenüber der direkten Meßmethode in einer theoretischen Ableitung nach. In Übereinstimmung hiermit stehen die Ergebnisse der vom Verf. an *Gemischen von Ortho-, Meta- und Paraxylol* mit Hilfe eines Beckman-Infrarotspektrometers direkt bzw. nach der Differentialmethode durchgeführten Analysen. Während der relative mittlere Fehler bei ersteren 2,3 -2,7% beträgt, liegen die Abweichungen beim Differentialverfahren bei 0,7%.

W. SCHUHKNECHT.

R. SCHNURMANN und E. KENDRICK[2] untersuchen die *Genauigkeitsgrenzen von Konzentrationsbestimmungen an einem Ultrarot-Doppelstrahlspektrometer*. Die auftretenden Fehlermöglichkeiten werden in zufällige und systematische getrennt. — Die zufälligen rühren von Reibungsverlusten der Schreibfeder und des Servomechanismus sowie von Schwankungen des Verstärkerausgangs her. Sie wurden an einem kommerziellen Gerät (Perkin Elmer Mod. 21) zu 1,7% max. gemessen. Ihr Einfluß läßt sich durch wiederholte Aufnahme der Spektren weitgehend ausschalten. Die Verschiebung der Bandenlage als Folge der Dämpfung der Meßeinrichtung muß beachtet werden. Zu den systematischen Fehlern sind vor allem Abweichungen von der Linearität der Photometerblende („Kamm") und der Einfluß der endlichen Spaltweite zu zählen. Erstere können bestimmt und entsprechende Korrekturen an den Meßwerten angebracht werden. Letzterer kann zu Abweichungen vom LAMBERT-BEERschen Gesetz führen, wenn Bandenbreite und Spaltweite gleiche Größenordnung besitzen. Auch mangelnde spektrale Reinheit und Bandenüberlagerungen beeinflussen das Ergebnis. Die Korrektur dieser Einflüsse nach selbstgemessenen Meßwerten ist einer rein rechnerischen Methode vorzuziehen. Die Durchlässigkeiten an der Bandenspitze sollen normalerweise zwischen 25 und 50% liegen, da der kleinste Fehler bei 37% Durchlässigkeit zu erwarten ist. Es genügt häufig, die Konzentrationsbestimmung nach der Grundlinienmethode („base-line") durchzuführen ohne Anwendung von Simultangleichungssystemen. Zur Berücksichtigung der Abweichungen vom BEERschen Gesetz ist oftmals die Tangente an die gemessene Kurve die bessere Annäherung als eine Sehne durch den Ursprung. Am bekannten Beispiel der *Analyse der drei isomeren Xylole* werden die erreichbaren Genauigkeiten berechnet. Sie betragen 0,4% ohne Berücksichtigung der genannten Fehler, 0,2% nach Mittelung über vier Messungen und Korrektur der systematischen Fehler, vorausgesetzt, daß der Gesamtgehalt der Probe an C_8-Aromaten bekannt ist. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden über den Brechungsindex bestimmt. — Messungen im Differentialverfahren, d. h. unter Kompensation des Spektrums der Hauptkomponente erweitern das meßbare Konzentrationsgebiet erheblich nach unten. *Binäre Gemische von iso-Octan und n-Heptan* konnten besser als 0,1% bestimmt werden, 0,64% *m-Xylol in handelsüblichem p-Xylol* mit befriedigender Genauigkeit nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse sind auch mit einem Einzelstrahlgerät zu erzielen.

H. SPECKER.

[1] Bull. Soc. roy. Sci. Liège **21**, 7—17 (1952). Univ. Lüttich (Belgien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1263—1269 (1954). M. Oil Refinery, Ltd., Manchester.

Zur Anwendung des Beerschen *Gesetzes auf Ultrarot-Absorptionsspektren* entwickel J.-Ch. Pariaud[1] eine neue Formel. Wenn die totale Konzentration in Molen ausgedrückt wird und die Summe der Moleküle ($n_1 + n_2 = N$) konstant bleibt, so erhält man: $\log (I_0/I) / n_1 = 1/N$ = konstant. Bei Gasen erhält man analog, wenn die Moleküle Volumeneinheit sich während der Verdünnung nicht ändern, $\log (I_0 I)$ n $D n$ konstant. Die graphische Darstellung dieser Formel bildet eine Parallele zur Abszisse. Die Methode läßt sich auf eine Reihe von Untersuchungen im Infrarotgebiet anwenden. Es wird empfohlen, die gasförmige und die flüssige Phase des Stoffes nebeneinander zu untersuchen und zu vergleichen.

H. Pohl.

Die Identifizierung und halbquantitative Bestimmung von nur in Mikrogrammmengen zur Verfügung stehenden Substanzen wird von D. H. Anderson und N. B. Woodall[2] mit einem modifizierten „Baird"-Doppelstrahl-Infrarotspektrometer vorgenommen. Das für Makrobestimmungen konstruierte Gerät wird mit Hilfe einer Kondensoranordnung aus Silberchloridlinsen (Durchmesser 28 mm, Krümmungsradius 22 mm) für Mikroarbeiten brauchbar gemacht. Die auf Kunststoffblöcken montierte Anordnung kann in wenigen Sekunden und ohne weitere Justierungen in den Meßstrahlengang des Spektrometers zwischen Lichtquelle und Hohlspiegel eingesetzt werden. Die Probenvorbereitung erfolgt durch gründliches Verreiben von 1 Teil fester oder nichtflüchtiger flüssiger Substanz mit 100 - 200 Teilen festem Kaliumbromid. 5 mg davon werden unter einem Druck von etwa 500 1000 kg zu Tabletten von 6 mm gepreßt. In diesen Tabletten sind noch bis zu etwa 10 μg Substanz nachweisbar. Einzelheiten über die Arbeitstechnik werden in der Originalarbeit ausführlich mitgeteilt. Die Überlegenheit der beschriebenen Methode im Vergleich zum Öldispersionsverfahren folgt aus der Tatsache, daß Kaliumbromid im Gegensatz zu Öldispersionen im Spektralbereich von 2 16 μ keine Absorptionsbanden aufweist, wodurch wesentlich störungsfreiere Spektren erhalten werden. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird durch die Darstellung der Ultrarotspektren von Hydrochinon, Benzoesäure, Natriumsulfit und Ammoniumchlorid im Bereich von 2 – 16 μ (mit Kaliumbromid und Nujol als Trägersubstanzen) verdeutlicht.

U. Schiedt und H. Restle[3] bestimmen die *Kettenlänge von 2,4-Dinitrophenyl-(DNP)-Peptiden* durch Messung der *Infrarotspektren* mit einem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21. Sie verwenden hierzu die bei 6 μ auftretende Valenzschwingungsbande der Amid-CO-Gruppe und die den DNP-Peptiden eigentümliche Bande bei 7,5 μ, welche der symmetrischen NO_2-Valenzschwingung zugeordnet wird. Aus dem auf beide Komponenten angesetzten Lambert-Beerschen Gesetz wird durch Quotientenbildung eine lineare Funktion erhalten, die außer dem Verhältnis der Extinktionen beider Banden nur noch die von der Art und Reihenfolge der Aminosäuren unabhängige Zahl der Peptidbindungen enthält. Durch diese Rechenoperation entfällt die für eine UV-spektrometrische Molekulargewichtsbestimmung notwendige, jedoch häufig mit Schwierigkeiten verknüpfte Konzentrationsbestimmung des zu untersuchenden Peptids. — Die Probenvorbereitung erfolgt durch Mischen von 80 100 μg DNP-Peptid mit 60 mg KBr und Pressen zu rechteckigen Scheiben (2 × 12 mm) unter einem Druck von 2 t. Ausführliche Angaben über die Behandlung von wäßrigen Eluaten aus der Papierchromatographie sowie über das erforderliche Preßwerkzeug sind in der Arbeit

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 1649—1651 (1954).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1906—1909 (1953). Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y. (USA).

[3] Z. Naturforsch. **9b**, 182—186 (1954). Max-Planck-Inst. Biochemie, Tübingen.

enthalten. Die Spektren werden im Bereich zwischen 5 μ und 12 μ gegen reinstes KBr als Vergleichssubstanz aufgenommen; der Untergrund wird durch eine zwischen 5,0 μ und 11,5 μ gelegte Grundlinie korrigiert. Die an 13 DNP-Peptiden verschiedener Zusammensetzung und Kettenlänge gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die Abweichungen maximal $\pm$ 0,35 Einheiten betragen, so daß die Zahl der vorhandenen Aminosäuren in allen Fällen eindeutig bestimmbar ist. H. ZETTLER.

Über einfaches Ultrarotphotometer für die chemische Analyse berichtet A. BERTON[1]. Als Strahlenquelle dient die nichtleuchtende Stadtgasflamme, die die Banden 2,7 μ (H_2O-Dampf und CO_2) und 4,4 μ (CO_2) emittiert. Die Intensität der Emission ist ohne besondere Einrichtungen auf $\pm$ 1% konstant. Der absorbierende Stoff kommt in das gesammelte Bündel der kondensierten ultraroten Strahlung. Die photometrischen Messungen erfolgen mit einer Thermosäule, die mit einem sehr empfindlichen Galvanometer direkt verbunden ist. Flüssige Proben kommen in Küvetten mit parallelen Flächen aus sehr dünnem Glas. Die Schichtdicke beträgt bei dem stark absorbierenden Wasser 0,02 mm, bei organischen Substanzen 0,1 bis 2 mm. Bei der Bestimmung von Verunreinigungen in sehr durchlässigen Stoffen (z. B. CCl_4) kann man Küvetten von 50 mm Schichtdicke verwenden. Gase kommen in 1—20 cm lange Röhren, die mit parallelen Platten abgeschlossen sind. Feste Proben können in Form von Plättchen mit planparallelenen Flächen oder auch (aber weniger gut) als Pulver verwendet werden. Man kann mit dem Apparat CO_2 von hohen bis zu sehr kleinen (0,0005%) Konzentrationen auf etwa $\pm$ 5% genau bestimmen. CO ist hier vollkommen durchlässig und wird nicht erfaßt. Der Apparat ist besonders geeignet zur *H_2O-Bestimmung in sehr durchlässigen Stoffen* (CCl_4, C_2Cl_6, Freon usw.), wobei man noch 100 μg Wasser in etwa 10 ml Probe feststellen kann. A. KURTENACKER.

Amperometrische Titrationen. In einer umfassenden Übersicht erläutert und diskutiert N. KONOPIK[2] Prinzip, historische Entwicklung und Technik der amperometrischen Titrationen. Anschließend folgt eine Zusammenstellung der bisher bekannten einschlägigen Bestimmungsmethoden. Auf *anorganischem Gebiet* handelt es sich um die Bestimmung von 41 verschiedenen Elementen (Ag, Al, As, Ba, Bi, Br, C, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, In, J, K, Mg, Mn, Mo, N, Ni, O, P, Pb, Pd, S, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, W, Zn, Zr) mit Ammoniummolybdat, Cupron (α-Benzoinoxim), Bleisalzlösung, Chinaldinsäure, Chinolin-8-carbonsäure, Diäthylcarbaminat, Dimethyldithiohydantoin, Dimethylglyoxim (oder anderen Dioximen), Dithizon, Hexamminkobalt(III)-chlorid, Chromat (Dichromat), Kaliumcyanid, Kaliumhexacyanoferrat (II) oder -(III), Kaliumjodid, Komplexon III bzw. 2-Mercaptobenzthiazol. — *Auf organischem Gebiet*[3] wird die Titration von über 150 Substanzen verschiedenster Natur zitiert. Als Reagenzien sind bisher verwendet worden: Alizarin S, Azofarbstoffe, Bleinitrat, Brom, Cadmiumchlorid, Cer(IV)-sulfat, 2,6-Dichlorindophenol, Gold(III)-chlorwasserstoffsäure, Jod oder o-Jodosobenzoat, Kaliumdichromat, Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kupfer(II)-salz, Methylenblau, Nickel(II)-salz, Natriumnitrit, Quecksilber(II)-salz, Silbernitrat und Silicowolframsäure. Besonders hervorgehoben wird die breite Anwendung von Brom zur Bestimmung ungesättigter Verbindungen, von Schwermetallsalzlösungen zur Bestimmung von Mercaptanen und Dialkyldisulfiden, von Quecksilber(II)-salzlösungen für Barbitursäurederivate und schließlich der besondere Wert von Lösungen diazotierter aromatischer Amine zur Bestimmung von Hydroxyl- bzw. Aminogruppen. (217 Literaturhinweise.) K. CRUSE.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 477—479 (1954).
[2] Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 289—299 (1953). Univ. Wien.
[3] Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 127—137 (1954).

Polaropotentiometrische Titration. In einer vorläufigen Mitteilung hat M. Tegze[1] den besonderen Wert der Polarisations*strom*- (Dead stop-Methode) und der Polarisations*spannungs*-Titration („derivative polarographic titration") hervorgehoben und für die letzte die Bezeichnung „polaro-potentiometrische" Titration vorgeschlagen. Überlegungen theoretischer Art, die noch publiziert werden sollen, führten zu dem Schluß, daß derartige Titrationen nicht allein an Platin- sondern an beliebigen Elektrodenpaaren durchführbar sind, wie an praktischen Ergebnissen der Argentometrie und Acidimetrie, an Redox- und Dead-stop-Titrationen belegt werden kann, deren Mitteilung noch folgen soll. Grundsätzlich ist die Polarisation in stark gerührten Lösungen und bei kleinen Polarisationsstromdichten in der Nähe des Äquivalenzpunkts der Konzentration der die Indicatorelektrode polarisierenden Komponente umgekehrt proportional. Bei Dead-stop-Titrationen ist der Stromfluß der Konzentration dagegen direkt proportional. In jedem Fall spielt die Reversibilität der Reaktion eine Rolle bei der erzielbaren Genauigkeit. K. Cruse.

Über die Stromintensität während einer Dead-stop-Titration hat H. L. Kies[2] theoretische Untersuchungen an einem reversiblen Redoxsystem angestellt. Es wird eine Formel für die Stromintensität als Funktion des zugesetzten Reagenses abgeleitet, die in Übereinstimmung steht mit Beobachtungen im System Eisen(III)-Eisen(II)-cyanid. Die Auffassung von P. Delahay[3] wird bestätigt.

A. Kurtenacker.

Anwendungsgebiet und Mechanismus der Dead-stop-Titrationen untersuchen L. Csányi und E. Ökrös-Szemes[4], indem sie neben den Titrationskurven auch die Polarogramme der Reaktionen aufnehmen. Die Ergebnisse verschiedener Reaktionstypen zeigen, daß das Verfahren allgemein anwendbar ist. Die Schärfe des Endpunktes kann durch entsprechende Wahl der Polarisationsspannung erhöht werden. Verwendet man die beiden Platinelektroden oder, statt einer dieser eine Kalomelelektrode in getrennten Zellen, so ist die Dead-stop-Titration auch ohne polarisierende Stromquelle und Spannungsregler durchführbar, wodurch die Methode weiter vereinfacht wird. Es zeigte sich, daß der zwischen den polarisierten Elektroden fließende Strom der Potentialkapazität des Systems proportional und der Potentialdifferenz der Elektroden umgekehrt proportional ist. Aus letzterer Beobachtung ergibt sich die Möglichkeit einer neuen Endpunktbestimmung, d. h. es wird die Potentialdifferenz der polarisierten Platinelektroden mittels eines Röhrenvoltmeters gemessen. Der Umstand, daß auf diese Weise der Endpunkt auch solcher Titrationen bestimmt werden kann, bei denen das System vor und nach dem Endpunkt reversibel ist, kann die Ausbildung des Endpunktes nicht — wie früher — auf Elektrodenreaktionen zurückgeführt werden. In Betreff des Endpunktes konnte festgestellt werden, daß die Intensität des das System durchfließenden Stromes nur durch die Redox-Ionen der Maßlösung oder der titrierten Lösung bestimmt wird und das Strommininimum mit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion proportional ist.

J. Plank.

Anwendung eines neuen elektrometrischen Titrationsverfahrens. D. Jentzsch und R. Mende[5] haben die differentielle potentiometrische Titration nach der

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 391—393 (1953). Magyar K´miai Folyóirat **59**, 287—288 (1953) [Ungarisch]. Forsch.-Inst. f. d. Zuckerind., Budapest.

[2] Anal. chim Acta (Amsterdam) **10**, 161—167, 575—583 (1954). Techn. Hochschule, Delft (Holland).

[3] Anal. chim. acta (Amsterdam) **4**, 635 (1950).

[4] Magyar K miai Folyóirat **59**, 366—376 (1953) [Ungarisch]. Univ. Szeged.

[5] Chem. Techn. **6**, 255—260 (1954). Forsch.-Inst. NE-Metalle, Freiburg (Sa.).

„Kondensatormethode" nach P. DELAHAY[1] an der Titration von Chlor-Ionen mit Silbernitratlösung in reinen und technischen Lösungen, von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung und von Fe^{II} mit Kaliumpermanganatlösung überprüft und festgestellt, daß dieses sehr einfache Verfahren — die Meßkette aus zwei geeigneten Elektroden wird einfach über ein in Reihe geschaltetes Galvanometer und einen passenden Kondensator kurzgeschlossen — auf – 0,6 bis 0,7% genau arbeitet und die Analyse von Chlor-Ionen auch bei Gegenwart von Zn, Cd, Cu, Mn^{II}, Pb und SiO_2 erlaubt. Wichtig ist, daß die Zeitkonstante der RC-Kombination nicht zu groß gemacht wird (1—5 sec ist passend, d. h. bei 18—20 KOhm eine Kapazität von 100—250 μF) und daß mit konstanter und nicht zu großer Zulaufgeschwindigkeit der Maßlösung (0,04 ml/sec, bei der Zn-Titration sogar nur 0,05 ml/4 sec) gearbeitet wird. Die Äquivalenzpunktsanzeige (das Maximum der Stromstärke) ist natürlich um so ausgeprägter, je größer die Potentialsprünge bei der entsprechenden üblichen Potentiometrie sind. K. CRUSE.

Ein potentiometrisches Bestimmungsverfahren von Kationen- und Anionenaktivitäten[2] mit *Hilfe selektivpermeabler Membrane* haben H. P. GREGOR und K. SOLLNER[3] beschrieben. Kollodiummembrane verhalten sich vielfach wie nahezu ideale, reversible Elektroden, d. h. eine Membranelektrode, die z. B. nur für Kationen permeabel ist, stellt eine für diese Kationen spezifische und reversible Elektrode dar, und der Aktivitätsunterschied der beiderseits der Membran angrenzenden Lösungen kommt (bei Ableitung durch Kalomelelektroden) in einer der NERNSTschen Beziehung folgenden Potentialdifferenz zum Ausdruck. In üblicher Weise kann also an derartigen Membran-Konzentrationsketten potentiometriert werden, indem am besten die Aktivität einer Probelösung derjenigen einer geeigneten Bezugslösung durch Zugabe des zu analysierenden und gleichzeitig potentialbestimmenden Ions gleich gemacht wird und dabei auf den Durchgang der Potentialdifferenz durch den Wert Null titriert wird. Anionen und Kationen, die nicht spezifisch sind, stören am wenigsten, wenn die Zusammensetzung beider Lösungen bei der Potentialdifferenz möglichst gleich ist. Entsprechend können anionselektive Membrane zur Titration von Anionen verwendet werden. — Geeignete Kollodiummembrane von 30—40 μ Dicke werden (kationpermeabel) aus 4%iger Kollodiumlösung in Alkohol-Äther (1 : 1) durch zweimaliges Aufgießen auf einen horizontal mit konstanter Geschwindigkeit rotierenden, 25 × 100 mm großen Zylinders (Reagensglas) erhalten (dazwischen läßt man jeweils das Lösungsmittel verdunsten). Taucht man das Röhrchen dann in Wasser, so koaguliert eine hochporöse Membran, die noch durch Eintauchen in n Natronlauge (12 min) (zur Bildung von Carboxylgruppen) anoxydiert wird. Noch auf dem Gußkörper wird die Membran dann bei bekannter Relativfeuchtigkeit getrocknet (43 min). — Anionpermeable Membrane werden in gleicher Weise gewonnen, sie werden jedoch nicht anoxydiert, sondern dafür mehrere Tage in 2%ige Protaminsulfatlösung bei p_H 10,5 gehalten, dann kurz gewaschen und getrocknet (58 min). Nach Abziehen vom Gußkörper wird noch ebenso lange nachgetrocknet. Jede Membran wird mehrere Stunden mit dem „kritischen", also dem potentialbestimmenden Ion in 0,1 n Lösung gesättigt, bevor sie verwendet wird. Es wird dann in der Kette: Kalomelelektrode/Lösung 1/Membran/Lösung 2/Kalomelelektrode titriert (Lösung 1 hat die Konzentration 0,01 n, Lösung 2 zwischen 0,001 und 0,1 n). Messungen in Lösungen von KCl, KJO_3, LiCl, K_2SO_4, auch zwischen Lösungen von KCl und KNO_3, KCl und KJO_3, KCl und K_2SO_4, KCl und $MgCl_2$, KCl und NaCl,

[1] Anal. chim. Acta **1**, 19 (1947); Analyt. Chemistry **20**, 1221 (1948).

[2] Sie sind in hinreichender Verdünnung den Konzentrationen gleich.

[3] J. physic. Chem. **58**, 409—415 (1954). Univ. Minneapolis, Minn: National Inst. of Health, Bethesda, N. Y.; Polytechn. Inst. Brooklyn, N. Y.

KCl und LiCl ließen sich selbst bei Abweichungen von der NERNSTschen Gleichung infolge unzureichender Selektivität auf 1% genau, in keinem Fall mit mehr als 2% Abweichung ausführen. K. CRUSE.

Komplexometrische Titrationen. M. MALÁT, V. SUK und A. JENÍČKOVÁ[1] zeigen, in Fortführung früherer Versuche[2], daß *Brenzcatechinviolett*[3] sich *in alkalischer Lösung* sehr gut als *Indicator bei den komplexometrischen Bestimmungen von Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Magnesium und Cadmium* eignet. Die Metalle geben mit dem Indicator intensiv blaue oder grünblaue Komplexe, die aber weniger stabil sind als die Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure, so daß es im Äquivalenzpunkt zu einem scharfen Farbumschlag von Grünblau nach Rotviolett kommt. Der Farbumschlag ist auch bei künstlicher Beleuchtung und in sehr verdünnten Lösungen (z. B. 0,059 mg Co oder 0,072 mg Mg in 100 ml) gut zu erkennen. Die Titrationsergebnisse sind sehr genau. *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung darf in 100 ml bis zu 30 mg Ni, 10—12 mg Co, 25 mg Mn, 40 mg Zink, 20 mg Mg oder 40 mg Cd enthalten. Der Mn-Lösung fügt man eine kleine Menge Hydroxylamin zu, um Oxydation des zweiwertigen Mangans zu verhindern. Dann versetzt man die Lösungen der 4 ersten Metalle mit je 10 ml (bei Co und Zn, mit bis zu 20 ml) Pufferlösung bestehend aus gleichen Vol-Teilen n NH_4Cl-Lösung und n Ammoniaklösung; die Mg- sowie Cd-Lösungen (gegebenenfalls auch die Zn-Lösung) werden mit je 10 ml Pufferlösung, bestehend aus n NH_4Cl- und n NH_3-Lösung in Vol-Verhältnis 1:5 versetzt. Hierauf fügt man 3—5 Tropfen 0,1%ige wäßrige Indicatorlösung zu und titriert mit 0,002 m bis 0,1 m Komplexonlösung bis zum Farbumschlag. A. KURTENACKER.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Erdalkalimetalle. *Die komplexometrische Calciumbestimmung mit spektrophotometrischer Endpunktsanzeige* nach PH. B. SWEETSER und C. E. BRICKER[4] hat R. A. CHALMERS für den *Mikrobereich* modifiziert. Während die erstgenannte Methode auf der starken Absorption der freien Komplexonat-Ionen im Ultravioletten im Gegensatz zu der nur geringen Absorption der Ca-Ionen und des Ca-Komplexonats beruht, setzt R. A. CHALMERS der Lösung Murexid zu und verwendet zur Endpunktbestimmung die beträchtlichen Absorptionsunterschiede zwischen freiem Murexid und dem Ca-Murexidkomplex. Die Messung erfolgt bei 610 mμ. Diese Methode gestattet, 20—150 μg Calcium auf 2 μg genau zu bestimmen. Man verwendet ein im Original beschriebenes Titrationsgefäß, welches l l 10,5 cm groß ist und aus Perspex hergestellt ist.

Die komplexometrische Calciumbestimmung bei Anwesenheit von Magnesium erfordert nach Versuchen von R. D. BOND und B. M. TUCKER[6] die genaue Einhaltung des p_H-Wertes von 12. Bei höheren p_H-Werten wird Ca^{++} am $Mg(OH)_2$ adsorbiert, bei niedrigeren wird Mg^{++} mittitriert. Die Störungen sollen vermieden

[1] Chem. Listy **48**, 663—668 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] SUK, V., M. MALÁT u. O. RYBA: Chem. Listy **48**, 203, 533 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955); **145**, 245 (1955).

[3] Der Indicator wird von der Firma Lachema in Brünn erzeugt.

[4] Analyt. Chemistry **25**, 253 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201 (1954).

[5] Analyst (London) **79**, 519—521 (1954). Durham Coll., Univ. Durham (England).

[6] Chem. and Ind. **1954**, 1236—1237. C. S. I. R. O., Adelaide (Australien).

werden, wenn man in Gegenwart von Natriumcarbonat und Rohrzucker fällt. - *Ausführung.* 1. Man gibt zur zu titrierenden Lösung 1 ml 20%ige Rohrzuckerlösung 2 ml 0,2 m Sodalösung und 1 Tropfen 0,1%ige „Nilblau A"-Lösung (p_H 10,5 blau, p_H 11,6 rosa). Nun gibt man tropfenweise 10%ige Natronlauge bis zur eben auftretenden Rotfärbung zu, fügt 1—1,5 ml im Überschuß zu, versetzt mit 40 mg Murexidindicator (0,1 g in 10 g Kochsalz verrieben) und titriert mit eingestellter Komplexonlösung. — 2. *Bestimmung in natürlichen Wässern und anderen ungepufferten Lösungen.* Zur Lösung fügt man 1 ml 20%ige Zuckerlösung, 2 ml 0,2 m Sodalösung und füllt mit Wasser auf 80 ml auf. Man neutralisiert mit 10%iger Natronlauge auf p_H 7, gibt 3—4 ml im Überschuß und 40 mg Indicatorpulver zu, und titriert nun mit Komplexonlösung. - 3. *Zur Calciumbestimmung in Ammoniumchloridextrakten von Böden* fügt man zum neutralen Extrakt 2 ml 0,2 m Sodalösung, verdünnt auf 50 –100 ml mit Wasser und gibt jeweils folgende Volumina 10%ige Natronlauge zu: Für 5 mval NH_4 3 ml; für 10 mval 5 ml; für 20 mval 10 ml. Nach der Indicatorzugabe wird wie oben titriert. — Alle drei Methoden erlauben die Bestimmung von bis zu 0,2 mval Ca auf ± 0,001 mval genau bei Anwesenheit von 2 mval Magnesium. — Bei den Methoden 2 und 3 wird vorteilhaft ein Mischindicator von 0,1 g Murexid und 0,5 – 0,55 Naphtholgrün B (mit 10 g NaCl gut verrieben) angewendet[2]. Wenn dieser Mischindicator bei Methode 1 benutzt werden soll, darf Nilblau A der Lösung nicht zugesetzt werden, man muß damit außerhalb der Lösung tüpfeln.

Zur Abtrennung von Phosphat vor der komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung hat R. E. Collier[2] die Extraktionsmethode von C. Wadelin und M. G. Mellon[3] mit Erfolg verwenden können. Man extrahiert mit einem Gemisch aus n-Butanol/Chloroform (1:1) das Phosphat als Phosphormolybdänsäure. — *Ausführung.* In einem 125 ml-Scheidetrichter gibt man zur Probelösung, die etwa je 10 mg Calcium und Magnesium enthalten soll, 2 ml konzentrierte Salzsäure für jede 40 ml der Probelösung. Nach dem Zufügen von 20 ml eines Gemisches aus n-Butanol/Chloroform (1:1) und 10 ml 20%iger Natriummolybdatlösung schüttelt man eine Minute lang stark, läßt 1 min stehen, zieht die gelbe untere Schicht ab und wiederholt die Extraktion der wäßrigen Phase mit 20 ml und anschließend mit 10 ml des Gemisches bis zur Farblosigkeit des Extraktes. Nun titriert man in der wäßrigen Phase bei p_H 12 das Calcium mit 0,02 m Komplexon III-lösung und Murexid als Indicator. In einem anderen aliquoten Teil der Lösung bestimmt man die Summe Calcium und Magnesium durch Komplexontitration bei p_H 10 –11 unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator. K. Brodersen.

B. Breyer und J. McPhillips[4] berichten über eine neue einfache *indirekte Calciumbestimmung*, bei der Calcium als *Chloranilat*[5] gefällt und der Chloranilsäureüberschuß polarographisch bestimmt wird. Bei Konzentrationen von $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m läßt sich Chloranilsäure gut polarographieren, wenn in Acetatpufferlösung (p_H 4—6) oder in Universalpufferlösungen von p_H 4,5 nach E. B. R. Prideaux und A. T. Ward[6] (Zugabe von 56,25 ml 1 n Natronlauge zu 2,5 ml Eisessig, 2,6 ml dick-

[1] Vgl. Knight, A. G., Chem. and Ind. **1951**, 1141.

[2] Chemist-Analyst **43**, 41—42 (1954). Ministry Agr., Fish., South-West Sub-Centre, Starcross, Devons (England).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1668 (1953); vgl. diese Z. **144**, 148 (1955).

[4] Analyst (London) **78**, 666—669 (1953). Univ. Sydney (Australien).

[5] Vgl. Tyner, E. H.: Analyt. Chemistry **20**, 76 (1948); Gammon, N., and R. B. Forbes: Analyt. Chemistry **21**, 1391 (1949); vgl. diese Z. **130**, 97 (1949/50); **132**, 47 (1951).

[6] J. chem. Soc. (London) **125**, 426 (1924).

flüssiger Phosphorsäure und 2,472 g Borsäure im Liter Wasser) gearbeitet wird, da die Löslichkeit des Chloranilats bei p_H 4,4 am geringsten ist. Zur Polarographie werden 7,5 ml 0,002 m Chloranilsäurelösung (0,418 g l) mit $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ Mol gelöstem Calcium versetzt (bei unbekannten Ca-Gehalt dient als Maßstab, daß die Lösung nach 10 min nicht entfärbt sein darf), mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert (Kongopapier) und 10 min sich selbst überlassen. Mit Pufferlösung wird zu 20 ml ergänzt, mit Stickstoff behandelt und polarographiert. Die Höhe der Stufe mit $E^1/_2 = -0{,}21$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode zeigt den Chloranilsäureüberschuß an. Unter den angeführten Bedingungen stören Na, K, NH_4 und Mg nicht, wenn deren Konzentration unter $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ m ist, das gleiche gilt für Sr unter $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ m, Fe^{III} unter $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ m und Ba, Cr, Li und Hg^{II} unter $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ m. Al, Cu und Ag bewirken dagegen eine starke Verminderung des Diffusionsstroms. Co, Cd, Zn, Mn und Pb reagieren wie Ca quantitativ. Ni führt zu nicht linearen Eichkurven, Phosphat- und Sulfat-Ionen stören nicht. — *In Milch* kann Calcium nach dieser Methode noch auf 2% (Eindampfen von 2 ml Milch mit etwas Eisessig und Veraschen, Auflösen in 0,4 ml 1 n Salzsäure, Auffüllen auf 5 ml und dann fällen), *in Blutserum* (Vorbehandeln wie bei Milchproben) nach Ca-Zugabe zur Erhöhung des Ca-Gehalts auf etwa 30 mg je 100 ml auf ± 3% genau bestimmt werden. K. Cruse.

Eine schnelle Bariumsulfat-Fällungsmethode geben R. B. Fischer und T. B. Rhinehammer[1] nach ausgedehnten licht- und elektronenmikroskopischen und analytischen Untersuchungen an. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1%, auch bei Anwesenheit von n Alkalichloridlösungen. — *Ausführung.* Die Untersuchungslösung soll etwa 0,01 m an Sulfat sein. Man bringt den p_H-Wert mit Salzsäure auf 1, bei Gegenwart großer Alkalimengen auf 5. Zur Fällung verwendet man eine 0,02 m Bariumchloridlösung. Beide Lösungen werden auf 95° C gebracht und dann die Bariumchloridlösung schnell unter Rühren in die Sulfatlösung gegeben. Man verwendet einen Überschuß von 10–20%. Nach 2–3 min Rühren läßt man ein paar Minuten abkühlen, filtriert schnell, wäscht kurz und glüht 20 min bei 600—800° C. Nach dem Abkühlen des Tiegels kann sofort gewogen werden. Nitrat muß vor der Fällung wie üblich abgetrennt werden. Eisen wird mit Äthylendiamintetraessigsäure maskiert. K. Brodersen.

Zur maßanalytischen Bestimmung kleiner Bariumsulfatmengen schließen H. Ballczo und G. Doppler[2] mit *Natriummetaphosphat* auf und bestimmen anschließend das Barium durch Zugabe von *Komplexon* und Rücktitration mit $MgCl_2$-Lösung. Als Indicator dient ein Gemisch aus Eriochromschwarz T und Tropäolin 00, der von blaugrün über grau nach einem kräftigen Zwiebelrot umschlägt. Da $NaPO_3$ den Umschlag beeinträchtigt, wird die Lösung 2mal mit Salzsäure eingedampft, wobei Orthophosphat entsteht. Es können so mit guter Genauigkeit 50 µg bis 10 mg Ba bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zur Analyse von $PbSO_4$. — *Ausführung.* Die Substanz wird mit etwa 100 mg $NaPO_3$ 15 min bei 1000° C geglüht, die Schmelze nach dem Erkalten mit etwas Wasser aufgenommen, 2mal mit je 1 ml konz. Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Für je 25 ml werden 30 mg des Indicatorpulvers, bestehend aus 2 Teilen Eriochromschwarz T, 1 Teil Tropäolin 00 und 500 Teilen Natriumchlorid zugegeben. Man versetzt nun mit einem Überschuß einer Lösung von Komplexon III und mit konz. Ammoniak bis die Farbe von rot nach blaugrün umschlägt. Hierauf gibt man für je 25 ml Flüssigkeit 1 ml Pufferlösung (54 g

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1544—1448 (1953). Univ. Bloomington, Ind. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 403—412. Univ. Wien.

NH_4Cl + 350 ml konz. Ammoniak zu 1 Liter gelöst) hinzu. Anschließend wird mit 0,01 oder 0,001 m $MgCl_2$-Lösung zurücktitriert. Mit den Reagenzien wird ein Blindwert ermittelt.

L. Gordon, C. C. Reimer und B. P. Burtt[1] untersuchen *die Verteilung von Strontium* zwischen Lösung und Niederschlag *bei der Fällung von Bariumsulfat aus homogener Lösung*. Um kleine Mengen Strontium einfach und genau erfassen zu können, werden die Versuche mit dem radioaktiven Isotop ^{90}Sr durchgeführt. Die Fällung erfolgt durch langsame Hydrolyse von Methylsulfat mit 20%igem Methanol bei konstanter Temperatur in 8—12 Std unter Rühren. Die Ausgangslösungen enthalten etwa 100—300 mg Ba und meist 0,04—2 mg Sr, bei einigen Versuchen aber bis zu 60 mg, das Molverhältnis Ba:Sr schwankt zwischen 1,3 und 2700. Wie die Versuche zeigen, ist das Strontium im Niederschlag heterogen verteilt. Der Verteilungskoeffizient in der Gleichung von H. Doerner und W. Hoskins[2] wird bei 83° C im Durchschnitt zu 0,030 ± 0,004 gefunden. G. Denk.

Die flammenphotometrische Mikrobestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander in Einwaagen von 1 mg bearbeiteten A. Hegedüs, T. Millner und E. Pungor[3]. An Stelle der Wolfram- oder Wasserstofflampe wurde eine Knallgasflamme mit der Zerstäubevorrichtung vor den Spalt eines Beckman-DU-Spektrophotometers gestellt. Es wurden bei einer Spaltöffnung von 0,5 mm die Emissionsspektren der Knallgasflamme sowie der in dieser zerstäubten Ca-, Sr- und Ba-Chloride zwischen 300 und 1000 mμ aufgenommen. Zur Bestimmung von Calcium eignen sich die Wellenlängen 424, 554 und 624 mμ, für Strontium 460 und 670 mμ und Barium 490, 745 und 870 mμ. Die optimalen Überdrucke für Wasserstoff wurden zu 0,14 atü und für Sauerstoff zu 1,09 atü bestimmt. In bezug auf den Einfluß der 3 Alkalierdmetalle aufeinander wurde festgestellt, daß Calcium bei der Wellenlänge 424 mμ, Strontium bei 460 mμ und Barium bei 870 mμ am wenigsten von den beiden anderen Metallen beeinträchtigt werden, wenn bei der Bestimmung von Ca und Sr eine Spaltbreite von 0,1 mm, bei Ba 0,2 mm verwendet wird. Zum Messen der Emission des Calciums und Strontiums werden blau- und ultravioletttempfindliche, für Barium rotempfindliche Photozellen benützt. Da die Empfindlichkeit der Photozellen mit der Zeit abnimmt, ist es angezeigt, vor einer Versuchsreihe eine Kontrolle mit bekannten Lösungen durchzuführen. Die Emissionen nehmen bei Zunahme der Acidität ab, der p_H-Wert soll daher nicht unter 2 sinken. — Die Zusammensetzung eines Carbonat- oder Oxydgemisches kann aus einer Einwaage von etwa 1 mg in wenigen Minuten mit einer Genauigkeit von ± 2% bestimmt werden. J. Plank.

Die Trennung von Calcium und Magnesium durch Ionenaustausch-Chromatographie beschreiben D. N. Campbell und Ch. T. Kenner[4]. Sie verwenden Dowex 50 (50—100 mesh) in der H-Form und in einer Schichthöhe von 6,3 cm in einer Säule aus Borosilicatglas von 2,7 cm ∅. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 1 g Kalkstein oder Dolomit wird in 10 ml Salzsäure (1:1) und 25 ml Wasser gelöst. Nach dem Eindampfen wird der Trockenrückstand 1 Std lang erwärmt und in 10 ml Salzsäure (1:1) und 25 ml Wasser aufgelöst. Die Lösung wird in einen 500 ml-Meßkolben filtriert und darin zur Marke aufgefüllt. 10 ml davon werden auf 75 ml

[1] Analyt. Chemistry **26**, 842—846 (1954). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).
[2] J. Amer. chem. Soc. **47**, 662 (1925).
[3] Magyar. Kémiai Folyóirat **59**, 304—309 (1953) [Ungarisch]. Univ. Budapest.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 560—561 (1954). South. Methodist Univ., Dallas, Texas (USA).

verdünnt und auf die Säule gebracht, durch die die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 5 ± 2 ml min laufen soll. Durch etwa 600 ml 1,05 ± 0,02 m Salzsäure mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 8 ± 2 ml min wird das Magnesium eluiert. Die ersten 75 ml Eluat werden verworfen und die nächsten 475 ml in einem 1000 ml-Meßkolben aufgefangen, an dem eine Marke für dieses Volumen angebracht ist. Man fügt 100 ml konz. Ammoniak hinzu und titriert das Magnesium mittels Komplexons unter Berücksichtigung eines Blindwertes für das Ammoniak. In einem anderen aliquoten Teil der Probelösung (10 ml) wird die Summe von Calcium und Magnesium komplexometrisch bestimmt. Etwa anwesendes Eisen wird durch einige Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung maskiert. Die Erkennung des Endpunktes in den stark verdünnten Lösungen ist nur möglich durch Vergleich mit austitrierten Lösungen. — Die größte Magnesiummenge, die nach diesem Verfahren verarbeitet werden kann, beträgt etwa 5,75 mg. Wegen der Bestimmung des Calciums aus der Differenz ist das Verfahren nicht befriedigend bei hohen Magnesiumgehalten und kleinen Calciummengen, z. B. in Magnesit. Die mitgeteilten Ergebnisse für Kalkstein und Dolomit sowie für bekannte Lösungen sind sehr gut.

M. Lerner und W. Rieman III[1] führen *die Trennung der Erdalkalimetalle* (bis je 1 mmol) *durch Ionenaustausch-Chromatographie* aus. Die Verf. benutzen eine Säule von 2,54 cm² Querschnitt, die 19 cm hoch mit kolloidalem Dowex 50, Muster 50572, der durch ein 120 Maschensieb gesiebt ist, angefüllt wird. Es werden Syphonpipetten[2] und ein automatischer Fraktionssammler verwendet. Als Eluiermittel dient eine 1,20 m Ammoniumlactatlösung, die durch Neutralisation von Milchsäure (p.a.) mit Ammoniak und Verdünnen auf 1,20 m erhalten wird. — *Vorschrift.* Das Harz wird mit der Lactatlösung ins Gleichgewicht gebracht. Wenn der Meniscus der Lösung einige Millimeter unterhalb der Harzoberfläche steht, bringt man die Lösung der Erdalkalimetalle (6 ml oder weniger, je 1 mmol oder weniger enthaltend) auf und läßt in die Harzschicht eindringen. Dann füllt man wieder Lactatlösung auf und läßt diese mit 0,56 cm/min (1,4 ml/min) Geschwindigkeit durchlaufen. Die ersten 74 ml (ohne die 6 ml der Probe) enthalten alles Calcium, die nächsten 58 ml das Strontium, und das Barium befindet sich in der letzten Fraktion von 325 ml. Ohne neue Behandlung kann die Säule gleich wieder für die nächste Analyse benutzt werden. Die zwischen +5 und −8% liegenden Fehler sind hauptsächlich in der Schwierigkeit der Bestimmung der Erdalkalimetalle bei Gegenwart der großen Mengen Ammoniumlactat begründet. Calcium wird als Oxalat gefällt und manganometrisch ermittelt, Strontium als Sulfat bei Gegenwart von Alkohol gefällt und bestimmt, und Barium als Sulfat erfaßt, nachdem die Fraktion auf die Hälfte eingedampft und dann mit der gleichen Menge Alkohol versetzt worden ist. Andere Bestimmungsverfahren haben sich als unvorteilhaft erwiesen. Die Mengenverhältnisse sind bis zum Verhältnis 0,01 herunter variiert worden. (Elutionskurve im Original.) — Mit einer anderen Harzprobe (Dowex 50, Muster 3164—4) sind bessere Ergebnisse erzielt worden, auch kann die Säule, und damit das Eluatvolumen und die Zeit, verkürzt werden.

R. Bovy und G. Duyckaerts[1] gestalten *die Trennung von Barium und Strontium durch Ionenaustausch* wirksam durch Anwendung von *Komplexon III* als Elutionsmittel. Sie verfolgen die Trennung durch Benutzung der radioaktiven Isotopen ^{131}Ba und ^{89}Sr, die in Mengen von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g-Ion angewendet

[1] Analyt. Chemistry **26**, 610—611 (1954). Rutgers Univ., New Brunswick, N.J.

[2] Rieman, W., und S. Lindenbaum: Analyt. Chemistry **24**, 1199 (1952); vgl. diese Z. **140**, 197 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 134—144 (1954). Univ. Lüttich (Belgien).

werden. Als Austauscher wird Dowex 50 (250—500 mesh) in Natriumform benutzt. Die Komplexonlösung ist 10^{-2} n und wird auf den p_H-Wert 9 eingestellt. Bei einer Säulenlänge von 19 cm bei 1 cm^2 Querschnitt (etwa 10 g Harz) und einer Durchlaufgeschwindigkeit von etwa 0,15 ml/cm^2 min läßt sich eine wirkungsvolle Trennung erzielen. Bezüglich der Verteilungskoeffizienten und der Elutionskurven wird auf das Original verwiesen. R. Klement.

Der papierchromatographische Scandium-Nachweis gelingt nach O. H. Johnson und H. H. Krause[1], wenn man als Lösungsmittel ein Gemisch von Methylacetat-Salpetersäure (D 1,42)-Wasser (85:5:10) verwendet, nach der absteigenden Technik arbeitet und mit einer gesättigten Lösung von Chinalizarin in 95%igem Alkohol sichtbar macht. Die gleiche rotviolette Färbung wird durch Thorium, Titan, Zirkonium und die seltenen Erden hervorgerufen. Die R_f-Werte dieser Stoffe betragen jedoch 0,77 bzw. 0,38 bzw. 0,30 bzw. 0,39, während das Scandium einen R_f-Wert von 0,57 besitzt. Noch 0,01 ml einer 0,005 m Scandiumlösung ergeben gute Papierchromatogramme. Man verwendet salpetersaure Lösungen, die auf p_H 2 gebracht wurden. K. Brodersen.

Bestimmung von Yttrium. *Thermogravimetrische Untersuchungen* von C. Duval[2] an Yttriumhydroxyd und -oxalat zeigten, daß die einzig mögliche Wägeform Y_2O_3 ist. — Der aus Yttriumnitratlösung mit verdünntem Ammoniak gefällte gelatinöse Niederschlag, wird über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Bei einer Temperatursteigerung von 300° C/Std gibt er auf der Thermowaage kontinuierlich Wasser ab. Bei 856° C wird das Gewicht konstant, es liegt nun Y_2O_3 vor. An keiner Stelle der Kurve kann ein definiertes Hydroxyd beobachtet werden. — Das Oxalat, bei etwa 60° C aus schwach saurer Lösung gefällt, wird bei 680° C konstant, wenn ebenfalls Y_2O_3 vorliegt. Wasserfreies Oxalat kann während des Erhitzens nicht beobachtet werden, dagegen nähert sich zwischen 180 und 300° C der Niederschlag der Zusammensetzung $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$. G. Denk.

Gallium. *Zur volumetrischen Bestimmung* empfehlen O. W. Rollins und C. K. Deischer[3] die Fällung mit Oxin bei p_H 3,6 und anschließende Titration mit Bromat. Als Indicator wird wie üblich Methylrot verwendet. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}2\%$. — *Ausführung.* Man verdünnt die das Gallium enthaltende Lösung auf 100 ml, gibt verdünnte Natronlauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein (1%ige Lösung in 95%igem Äthanol) zu, rührt und fügt bei Zimmertemperatur einen geringen Überschuß einer 2,5%igen Lösung von 8-Oxychinolin in 1,2 n Essigsäure (p_H 3,74) zu. Mit einem Uhrglas bedeckt läßt man das Becherglas 1 Std auf dem Dampfbad stehen. Dann filtriert man durch eine Glasfritte, wäscht mit destilliertem Wasser, löst die Fällung in 60 ml heißer 1,5 n Salzsäure, verdünnt in einem 500 ml-Jodzahlkolben auf 175 ml, gibt 4—6 Tropfen 0,1%ige Methylrotlösung in 95%igem Äthanol zu und titriert mit 0,1 n Kaliumbromatlösung (2,79 g $KBrO_3$, 24 g KBr und 2 g KOH im Liter) auf Entfärbung. Man gibt etwa 5 ml der Bromatlösung im Überschuß zu, verschließt den Kolben, schüttelt und gibt 4 g Kaliumjodid, gelöst in 20 ml Wasser in kleinen Portionen zu. Das ausgeschiedene Jod titriert man nun mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Metalle, die durch Oxin bei p_H 3,6 ebenfalls gefällt werden, müssen vor der Galliumbestimmung entfernt werden. K. Brodersen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 128—131 (1954). Univ. Minneapolis, Minn.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 321—322 (1954). Lab. de recherches microanalytiques, E. N. S. C. P. Paris.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 769—770 (1954). U. S. Naval Acad., Annapolis, Md. und Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

Über die fluorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Gallium mit Hilfe eines Galliumkupferronat-Morinkomplexes berichten L. K. Bradács, F. Feigl und F. Hecht[1]. Galliumlösungen bilden mit Kupferron und Morin bei Anwesenheit von Salzsäure einen gelblichweißen Niederschlag, der sich in Chloroform ausschütteln läßt, wobei im UV-Licht eine gelbgrüne Fluorescenz auftritt (Emissionsbanden bei 490—580 mμ). *Arbeitsvorschrift.* Man läßt die Testlösung zur Reduktion des 3wertigen Eisens tropfenweise durch einen Silberreduktor fließen. Hierauf fügt man konz. Salzsäure zu, bis eine 6 n salzsaure Lösung entstanden ist. Anschließend setzt man etwa 8 ml ungefähr gesättigter Titan(III)-chloridlösung hinzu, läßt über Nacht stehen und extrahiert mit 250 ml frisch destilliertem und mit 6 n Salzsäure ausgeschütteltem Äther ungefähr 6 Std lang. Die ätherische Phase wird abgetrennt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 3 n Salzsäure aufgenommen. Zur neuerlichen Reduktion wird etwas KH_2PO_2 hinzugefügt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und mit 2 ml 3 n Salzsäure aufgenommen. Je 1 ml Flüssigkeit wird mit 1 ml 2 n Salzsäure und 2 ml dest. Wasser versetzt (2 Parallelbestimmungen). Dann werden 10 Tropfen 6%ige wäßrige Kupferron- und 2 Tropfen 0,2%ige methanolische Morinlösung hinzugefügt und eine bestimmte, stets gleiche Zeitspanne lang geschüttelt. Hierauf schüttelt man mit 6 ml Chloroform aus und mißt nach einer genau einzuhaltenden Zeit, z. B. 3 min, im Fluorimeter (von Kipp en Zonen) (Reagensgläser von 1 mm ϕ) die Fluorescenz. Der Emissionswert dieser mit UV-Licht bestrahlten Lösung wird mit Lösungen bekannten Gehaltes verglichen. — Es kann so das in allen Aluminiummineralien vorkommende Gallium in Mengen von 1—6 μg auf 6 bis 8% genau bestimmt werden. 2 Sondenwässer des Wiener Beckens hatten Mengen von 1,9 und 2,35 μg/l Gallium. Der Galliumgehalt eines Bauxits wurde zu 0,003%, der eines Eisenmeteoriten zu 0,11% gefunden, in guter Übereinstimmung mit spektralanalytischen und mikrogravimetrischen Methoden.

J. Eisenbrand.

Seltene Erden. *Zum Nachweis der Seltenen Erden* empfiehlt G. Beck[2] die Fällung dieser Elemente als komplexe Brenzcatechinate. Die Komplexe entstehen, wenn man eine Lösung der Seltenen Erden mit Brenzcatechin versetzt und mit Äthylendiamin, Piperidin, Pyridin oder Chinolin alkalisch macht, als dichte weiße Niederschläge, die zum Unterschied von den Brenzcatechinaten der Schwermetalle in Ammoniak unlöslich sind. Sie haben die Zusammensetzung $en_3[Ln(C_6H_4O_2)_3]_2$ worin „en" Äthylendiamin bedeutet. Verwendet man als Base Ammoniak, so entsteht zunächst ein gallertartiger Niederschlag, der erst beim Kochen dicht und weiß wird. Keine Fällung geben: Cu, Be, Mg, Ba, Hg, B, Tl, Ti, Zr, Pb, V, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Nb, Ta, Bi, Mo^{VI}, W^{VI}, UO_2^{++}, Se^{IV}, Te^{IV}, Mn, Re^{VII}, Ni, Pd, Pt. — Ag, Au und langsam auch Hg werden zu Metallen reduziert. Mit Äthylendiamin oder Piperidin geben in Ammoniak lösliche Fällungen: Al, Ga, In, Sn^{IV}, Th, Zn, Cd, Cr, Fe, Co. Die Brenzcatechinate von Ca und Sr gehen beim Erwärmen mit Ammoniumchlorid und Ammoniak in Lösung. Die Äthylendiaminbrenzcatechinate von Zirkonium, Scandium und der Yttererden lösen sich in Natriumcarbonat auf. — Mit dieser Reaktion lassen sich noch folgende Mengen nachweisen: Lanthan und Erbium: 100 μg/ml, Gadolinium 10 μg/ml, Yttrium 5 μg/ml. Durch überschüssiges Ammoniak wird die Empfindlichkeit herabgesetzt, da sich die Hydroxyde abscheiden. H. Sperlich.

Das Verhalten der Seltenen Erdelemente gegen Kupferron und Neokupferron als Fällungsreagenzien wurde von A. I. Popov und W. W. Wendlandt[3] unter-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 269—276. Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, und Univ. Wien.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 337—339. Univ. Bern.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 883—886 (1954). State Univ., Iowa City, Iowa (USA).

sucht. Alle untersuchten Erden werden mit überschüssigem Reagens bei p_H-Werten über 2 (am besten bei p_H 3,5) quantitativ in Form von Niederschlägen der Zusammensetzung Me $(Cup)_3$ bzw. Me $(Neocup)_3$ gefällt. Unter p_H 2 ist die Fällung unvollständig. Die Niederschläge sind leicht zu filtrieren und auszuwaschen, sie können nach dem Glühen als Oxyde gewogen werden. Die Resultate sind ebenso genau wie die nach der Oxalatmethode erhaltenen Werte. Das Verfahren kann für die Bestimmung kleiner Mengen der Seltenen Erden (2–50 mg) (allerdings nur in Abwesenheit von Fremdmetallen) empfohlen werden. Zur direkten Wägung nach dem Trocknen sind die Niederschläge nicht geeignet, da sie immer Fällungsmittel beigemengt enthalten. Die Löslichkeiten (25° C) der Kupferronate liegen in den Grenzen 3,3 bis $5{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mole $[Me\ Cup]_3$/Liter. Konduktometrische Titrationen und Hochfrequenztitrationen deuten darauf hin, daß bei der Fällung zunächst Komplexe von der Zusammensetzung $[Me\ Cup]^{++}$ bzw. $[Me\ Neocup]^{++}$ entstehen, die erst mit überschüssigem Fällungsmittel in Me $(Cup)_3$ bzw. Me $(Neocup)_3$ übergehen. A. Kurtenacker.

Über die Bestimmung einer Reihe von Seltenen Erden (Sm, Eu, Dy und Ho) durch Aktivierungsanalyse und den Vergleich dieser Methode mit üblichen spektralphotometrischen Verfahren berichten W. W. Meinke und R. E. Anderson[1] (vgl. auch W. W. Meinke und R. E. Anderson[2] über Neutronenaktivierungsanalyse allgemein). Die Aktivierung der Proben erfolgte mit Hilfe einer 25 mg Ra/Be-Neutronenquelle, die in Paraffin als Bremssubstanz eingesetzt wurde. Ein Maximalfluß von 100 therm. Neutronen/cm²/sec wurde so erhalten. Die bestrahlten Präparate wurden in einem Gasdurchflußzähler gemessen, als Zählgas diente 2% Isobutan + 98% He. Die spektrophotometrischen Messungen erfolgten mit einem Beckman Modell DU-Quarzspektrophotometer mit quadratischen Küvetten von 0,998 cm Lichtweglänge. Die gemessenen Absorptionsbanden sind in Tab. 1, die untersuchten Aktivitäten in Tab. 2 zusammengestellt. Die spektralphotometrische Messungen wurden an den Nitratlösungen ausgeführt.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der spektralphotometrischen Daten.*

Element	Hauptbanden mit minimaler Durchlässigkeit mμ	verwendete Bande mμ	Störungen durch	Stärke der Absorption bei der verwendeten Bande
Sm	402; 479; 950	402	Eu, Dy, Ho	Sm-Banden zeigen schwächste Absorption in der Ceritgruppe, ausgenommen Eu.
Eu	396	396	Sm, Dy, Ho	396 mμ-Absorption ist sehr klein.
Dy	808; 910	910	Ho	910 mμ-Absorption ist stark u. wird durch andere Yttererden nicht beeinflußt.
Ho	452; 540; 643; 910	643	—	Alle Banden absorbieren gleich stark, 643 mμ wird jedoch am wenigsten gestört.

Aus den Untersuchungen (Tab. 1 u. 2) werden folgende Schlüsse gezogen. *Sm*: Der spektralphotometrischen Methode ist der Vorzug vor der Aktivierungsanalyse zu geben. Niedrige Wirkungsquerschnitte bedingen übermäßig lange Bestrahlungs-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 907—909 (1954). Univ. Ann. Arber, Mich. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 778 (1953); vgl. diese Z. **142**, 217 (1954).

zeiten. *Eu*: Die Aktivierungsanalyse ist besser zur Bestimmung geeignet, da ^{152}Eu mit hohem Querschnitt entsteht und gut meßbar ist. *Dy*: Beide Methoden sind gleichermaßen gut geeignet. *Ho*: Der spektralphotometrischen Methode wird der Vorzug gegeben, da die Bande bei 643 mμ gut meßbar ist und eine brauchbare

Tabelle 2. *Zusammenstellung der Kerndaten.*

Stabiler Mutterkern	Häufigkeit %	Atomarer Wirkungsquerschnitt, Barns	Erzeugter Tochterkern	$T_{1/2}$	Strahlung	Teilchenenergie MeV	Reichweite in Al mg/cm²
^{152}Sm	26,63	40 ± 11	^{153}Sm	47 Std	β^-, γ	0,68 (~67%)	240
						0,80 (~33%)	300
^{154}Sm	22,53	1,24 ± 0,25	^{154}Sm	23,5 min	β^-, γ	1,8	840
^{151}Eu	47,77	669 ± 143	^{152}Eu	9,2 Std	β^-, γ	1,88	890
^{164}Dy	28,18	733 ± 85	^{165}Dy^m	1,25 min	β^-, γ	0,10	14
^{164}Dy	28,18	< 1014	^{165}Dy	2,42 Std	β^-, γ	1,25	550
						0,88	345
						0,42	120
^{165}Ho	100	60 ± 12	^{165}Ho	27,3 Std	β^-, γ	1,84 (~89%)	865
						0,55 (~11%)	180

Aktivierung erst nach längerer Zeitdauer erfolgt. *Sm/Eu-Gemische* werden zweckmäßig durch Aktivierungsanalyse bestimmt, wobei sich bei der verwendeten Quelle 9 Std. Bestrahlungsdauer als günstig erweist. *Dy/Ho-Gemische*: Die Bestimmung beider Komponenten nebeneinander durch Spektralphotometrie ist möglich, obwohl gegenseitige Beeinflussung besteht. Dy und Ho lassen sich relativ störungsfrei durch Aktivierungsanalyse bestimmen. Der Einfluß anderer seltener Erden wird diskutiert, Eichkurven werden angegeben. F. Weigel.

Die Trennung einiger Ceriterden durch Ionenaustausch führen J. Loriers und D. Carminati[1] unter Verwendung von *Trilonen* (Nitrilotrieessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure) an einem Gemisch von Lanthan (25%), Cer (0,5%), Neodym (48%), Praseodym (24,5%), Samarium (2%) aus. Die auf einer mit Dowex 50 in H-Form beschickten Säule von 130 cm Länge und 3 cm ⌀ gebundenen Ionen werden durch eine 1,4%ige Trilonlösung, die durch Ammoniak (und bisweilen etwas Essigsäure) auf den gewünschten p_H-Wert (4—6) eingestellt ist, eluiert. Die Trennung, die für präparative Zwecke (bei 300—400 g Oxydgemisch) ausgearbeitet ist, verläuft, außer bei Lanthan, nicht ganz quantitativ, wie aus der veröffentlichten Elutionskurve hervorgeht. Das Prinzip könnte aber auch für analytische Zwecke brauchbar sein.

E. C. Freiling und L. R. Bunney[2] benutzen für *die Trennung von Seltenen Erdmetallen* (Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium und Europium, wie sie bei der Uranspaltung auftreten, zusammen mit Gadolinium und Terbium) Dowex 50 (250—500 mesh, NH_4-Form) und Milchsäure verschiedener Stärke als Eluiermittel bei p_H 3 und 87° C. Auch diese sehr scharfe, radiochemisch verfolgte Trennung (Kurve im Original) kann unter Umständen für analytische Zwecke verwendet werden. Diesbezügliche Einzelheiten mögen im Original nachgesehen werden. R. Klement.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 1328—1330 (1953). Lab. des Terres Rares du C.N.R.S., Bellevue (Frankreich).

[2] J. Amer. chem. Soc. **76**, 1021—1022 (1954). U. S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco 24, Calif.

Die direkte Titration von Cer(IV)-perchlorat mit Eisen(II)-salz und o-Phenanthrolin als Indicator gibt unscharfe Resultate. Sie ist nach T. Rigg[1] besonders in verdünnten Lösungen ($1 \cdot 10^{-3}$ m) unbrauchbar. Wie der Verf. angibt, erhält man aber einen sehr scharfen Endpunkt, wenn man die Cer(IV)-perchloratlösung in überschüssige Standard-Eisen(II)-lösung einfließen läßt und den unverbrauchten Eisen-(II)-rest mit Standard-Cer(IV)-sulfatlösung und 0,1 ml 2,2 -Dipyridillösung als Indicator in m salzsaurer Lösung zurücktitriert. Die Indicatorlösung enthält 0,5 g Dipyridyl in 100 ml NH_3-Lösung (D 0,880) und 100 ml Wasser. Wenn viel Eisen(III) zugegen ist, fügt man unmittelbar vor dem Titrationsende (nicht früher) Phosphorsäure zu. H. Kurtenacker.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in höheren Oxyden von Cer und Praseodym untersuchte A. Malaguti[2]. Es konnte gezeigt werden, daß Cer(IV)-salze mit Wasserstoffperoxyd als Reduktionsmittel entgegen der Angabe von L. Weiss und H. Sieger[3] genau titriert werden können. Die Lösung muß mindestens 2 n an Schwefel- oder Salpetersäure sein. Höheres Praseodymoxyd (Pr_2O_3) läßt sich volumetrisch sowohl mit Eisen(II)-sulfat, als auch mit Wasserstoffperoxyd ermitteln, sofern es rein ist. H. Freytag.

Die quantitative spektrochemische Bestimmung von Praseodym in Lanthan und von Europium in Samarium mittels eines Spektrographen mittlerer Dispersion ISP-22 beschreiben G. Krjuger und R. R. Švangiradze[4]. Ungeachtet der in der Literatur verbreiteten Meinung, daß die Lösung der oben genannten Aufgaben unbedingt einen Spektrographen von hoher Auflösungsfähigkeit erfordert, gelingen die Bestimmungen von Praseodym (von 0,3—10%) in Lanthan und von Europium (von 0,02—10%) in Samarium. Die erreichte Empfindlichkeit ist zwar etwas geringer als bei Anwendung eines Gerätes von großer Dispersion, aber der Unterschied zwischen den Resultaten ist nicht so wesentlich, wie der Unterschied zwischen den Mitteln, die in einem und im anderen Fall aufgewandt werden. Die Spektren wurden in einem Wechselstrombogen zwischen Kupferelektroden erregt. Als Fixierungssubstanz wurde $KHSO_4$ angewandt. Als innerer Standard dienen die Oxyde der Seltenen Erdelemente der Mischung. Für eine doppelte Analyse sind etwa 16 mg der Seltenen Erdoxyde erforderlich. Die Ergebnisse der spektrochemischen Bestimmung von Europium in Samarium wurden mit den Ergebnissen der Radiationsanalyse verglichen. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit beider Methoden sind befriedigend, die Spektralanalyse läßt sich aber viel schneller durchführen als die Radiationsmethode. W. Antoni.

Zinn. *Als neues spezifisches Reagens auf zweiwertiges Zinn* empfehlen J. R. A. Anderson und J. L. Garnett[5] *die 6-Nitro-2-naphthylamin-8-sulfosäure.* Der Nachweis wird mit 0,2—2%igen wäßrigen Lösungen des Ammonium-, Pyridin- oder Äthylendiaminsalzes im Tüpfelverfahren auf Filtrierpapier geführt, wobei im ultravioletten Licht eine intensive, blaue Fluorescenz auftritt, verursacht durch Reduktion der Nitroverbindung zur 2,6-Diaminonaphthalinsulfosäure, welche mit Zinn einen stabilen Chlorostannatkomplex bildet. Die Unterscheidung von 46 anderen Metall-Ionen, darunter Fe^{+2}, As^{+3}, Sb^{+3}, Mn^{+2}, Ce^{+3} erfolgt durch nachfolgendes Aufsprühen von 15 n Ammoniak, wobei die Fluorescenzen aller andern

[1] Analyst (London) **79**, 307—308 (1954). Univ. of Durham, Newcastle upon Tyne.
[2] Ann. Chimica **44**, 195—201 (1954). Univ. Bologna (Italien).
[3] Diese Z. **113**, 305 (1938).
[4] Ž. anal. Chim. **9**, 10—21 (1954) [Russisch].
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 393—396 (1953). N. S. W. Univ. of Technology, Sydney (Australien).

Metallverbindungen außer der des 2wertigen Zinns gelöscht werden. Andere Reduktionsmittel, wie Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfit, Hydroxylamin und unterphosphorige Säure geben keine Fluorescenz mit der Verbindung. Die Nachweisgrenze ist 1 μg. J. EISENBRAND.

Zum Nachweis von Zinn(II)-Ionen eignen sich nach E. RUŽIČKA[1] die Reagenzien *3-Aminophenoxazon-(2)* [I] und *3-Acetamidophenoxazon-(2)* [II]. *[I]-Reagens.* Man löst 0,1 g [I] in 100 ml 96 Vol%igem Äthanol. Die Lösung ist gelbbraun und wird nach Ansäuern braunrot. *Zum Nachweis im Reagensglas* versetzt man 1 ml der Prüflösung tropfenweise mit dem Reagens. Die anfängliche Entfärbung geht bei größeren Konzentrationen in Gelbgrün über, verschwindet beim Stehen völlig, geht dann in Gelborange über und nimmt nach 5–6 Std die ursprüngliche rote Färbung wieder an. Die Empfindlichkeit ist pD = 5. Bei Anwesenheit von störenden Ti^{III}-Ionen setzt man der Prüflösung überschüssige 30%ige Natronlauge zu, schüttelt stark, säuert an und versetzt mit dem Reagens. Die dabei ausgeschiedene Titansäure stört nicht. Der Nachweis wird jedoch 3mal unempfindlicher. Bei Anwesenheit von Kupfer-Ionen in kleineren Mengen wird die Empfindlichkeit nicht beeinflußt, größere Mengen stören jedoch. Bei der Ausführung des Nachweises auf *Tüpfelpapier* erhält man gleichfalls eine grünliche Färbung, die rasch verschwindet. Binnen 2–3 Std tritt infolge Oxydation wieder die rote Farbe auf (pD = 5,4). *[II]-Reagens.* Man schüttelt 0,1 g [II] mit 100 ml 96 Vol%igem Äthanol und filtriert vom Rest ab. Die Lösung ist orange, nach Ansäuern orangerot. Zum *Nachweis im Reagensglas* fügt man zu 1 ml Prüflösung 0,5 ml 25%ige Salzsäure und tropfenweise das Reagens. Das Gemisch färbt sich zunächst orangerot, nach Schütteln blau, gelegentlich entfärbt sich das Reagens. Die Blaufärbung verschwindet nach 3–5 Std und geht allmählich in Orangerot über (pD = 4,7). Bei Anwesenheit von Titan(III) wird wie bei Reagens [I] verfahren. Die Empfindlichkeit sinkt ebenfalls. Kupfer(II)-Ionen stören ebenso. Auch als *Tüpfelnachweis* läßt sich die Reaktion ausführen, wobei man hier außer Reagens und Prüflösung noch 1 Tropfen 25%ige Salzsäure auf das Papier bringen muß. Die Tüpfelstelle ist blau, bei sehr verdünnten Lösungen farblos. Nach einigen Stunden kehrt die orangerote Färbung wieder zurück (pD = 5).
H. FREYTAG.

Für die Mikrobestimmung des Zinns verwenden C. J. VAN NIEUWENBURG und J. W. L. VAN LIGTEN[2] die als *Thioharnstoffdioxyd* bezeichnete, stark reduzierend wirkende Verbindung $HN=C(NH_2)SO_2H$. Mit den meisten Metallen erhält man damit uneinheitliche, aus Gemischen von Metall und Sulfid bestehende Fällungen, mit Zinn(IV) dagegen fällt nach Zugabe einer kleinen Menge Thioacetamid reines SnS. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von 5–10 mg Sn gibt man zu 1 ml der Lösung des Zinn(IV)-Salzes 5 ml frisch bereitetes 4 n Ammoniak, 5 ml Wasser und 50 mg festes Thioharnstoffdioxyd und erhitzt unter gelegentlichem Umrühren auf 80–90° C. Nach 8–12 min fügt man 10 mg festes Thioacetamid zu, erhitzt weitere 15–20 min zur Befreiung von Ammoniak und versetzt dann mit 2 ml 4 n Essigsäure. Die Lösung muß nun gegen Lackmus schwach sauer sein. Nach weiteren 5 min Erwärmen wird der Niederschlag durch einen Mikrogoochtiegel filtriert, 6mal mit 1 ml 0,5 n Essigsäure und 3mal mit 1 ml Äthanol gewaschen, 45 min bei 65–75° C im Vakuum (8—15 mm Hg) getrocknet und gewogen. — Die Darstellung des Reagenses

[1] Chem. Listy **48**, 45–48 (1954) [Tschechisch]. Univ. Olmütz; vgl. auch E. RUŽIČKA, Chem. Listy **47**, 1014 (1953); vgl. diese Z. **142**, 385 (1954) sowie Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 911—916 (1954).

[2] Chim. analytique **36**, 41—42 (1954). Techn. Hochsch. Delft (Holland).

erfolgt nach E. DE BARRY BARNETT[1]. Zu 460 ml 6%igem gekühltem H_2O_2 gibt man innerhalb 2 Std in kleinen Anteilen 30 g Thioharnstoff. Die über Nacht bei Eiskühlung ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert, mit 20 ml warmem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. G. DENK.

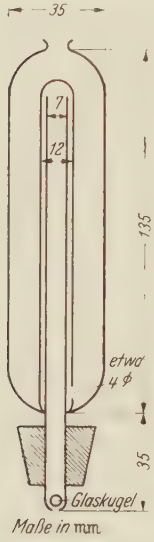


Abb. 1. Aufsatzrohr nach JACKSON.

W. H. JACKSON[2] beschreibt *für die jodometrische Zinnbestimmung* ein *Aufsatzrohr*, das die heiße reduzierte saure Zinn(II)-lösung beim Abkühlen durch dosierte Zugabe von Natriumhydrogencarbonatlösung vor der Luftoxydation schützt. Die Abmessungen des Aufsatzrohres sind der nebenstehenden Zeichnung zu entnehmen. — Die Vorrichtung bewirkt gute Dosierung der $NaHCO_3$-Menge, Druckausgleich und vollständigen Luftoxydationsschutz. K. BRODERSEN.

Die photometrische Bestimmung kleiner Mengen Zinn mit Dithiol empfehlen M. FARNSWORTH und J. PEKOLA[3]. Die rote Farbe der Komplexverbindung ist bei Gegenwart eines Dispersionsmittels genügend lange beständig. Bis zu 16 μg Sn/ml gilt das BEERsche Gesetz. Da auch andere Metalle, z. B. Bi, Cu, Fe, Ni, Co, Ag, Hg, Pb, Cd, As, Sb, Mo, mit Dithiol Farbreaktionen geben, werden zunächst As und Sb als Chloride abdestilliert und anschließend das Zinn mit einer Mischung aus Salzsäure und Bromwasserstoffsäure abdestilliert. Durch Thioglykolsäure wird Zinn dann wieder reduziert. — *Ausführung.* Die salz- oder schwefelsaure Lösung der Probe sollte zur Vermeidung von Hydrolyse Salzsäure im Verhältnis 1:9 enthalten. (Etwa vorhandene organische Substanz ist vorher durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu zerstören.) In den Destillationskolben bringt man 2 g Hydrazinsulfat mit möglichst wenig Wasser, dazu die Lösung mit 0,04—0,8 mg Sn mit höchstens 20 ml Wasser, ferner 10 ml Phosphorsäure und 20 ml Salzsäure. Man destilliert im CO_2-Strom. Wenn 165 C erreicht sind, läßt man langsam 150 ml Salzsäure zutropfen, wobei die Temperatur zwischen 155 und 170 C bleiben soll. Anschließend läßt man, nach Wechsel der Vorlage, ein Gemisch aus 15 ml Salzsäure und 30 ml Bromwasserstoffsäure zutropfen und hält dabei die Temperatur zwischen 137 und 147 C. Das übergehende Destillat versetzt man mit 5 ml Schwefelsäure (3 : 7), kocht 5 min, kocht 2mal mit 10 ml und 1mal mit 5 ml Perhydrol, bis die Lösung farblos geworden ist und engt auf 5—10 ml ein. Dann erhitzt man bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln, läßt 3 min abrauchen und reduziert mit 5 Tropfen Thioglykolsäure. Man verdünnt die Lösung in einem 50 ml-Meßkolben auf etwa 45 ml, gibt 2 Tropfen einer 30%igen Lösung von Santomerse S, der Fa. Monsanto Chemical Co., als Dispersionsmittel hinzu, schüttelt um, versetzt mit 1 ml des Dithiolreagenses, fügt noch einmal 8 Tropfen Santomerse S hinzu und füllt zur Marke auf. Die Farbe, die 3 Std stabil ist, wird in einem Beckman-DU-Spektrophotometer mit 1 cm-Zelle bei 530 mμ gemessen. Eine gleichzeitig durchgeführte Blindprobe mit den Reagenzien dient als Nullwert. Die Eichkurve wird ebenso mit bekannten Mengen Zinn aufgenommen. - Das Dithiolreagens wird erhalten durch Lösen von 0,15 g Dithiol und 8 Tropfen Thioglykolsäure in 50 ml 2%iger Natronlauge. Die unter Umständen filtrierte Lösung ist 1 Woche beständig. G. DENK.

[1] J. chem. Soc. (London) **97**, 63 (1910).

[2] Analyst (London) **78**, 443—444 (1953). Def. Res. Lab., Maribyrnong, Viktoria (Australien).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 735—737 (1954). Metal & Thermit Corp., Rahway, N. J.

H. Teicher und L. Gordon[1] schlagen *für die spektrophotometrische Zinn(IV)-Bestimmung* die Reaktion mit *Hämatoxylin* vor. Das Absorptionsmaximum der roten Lösung liegt für Zinnkonzentrationen von 700 μg Sn/50 ml bei 525 mμ, für 500 μg Sn/50 ml bei 515 mμ. In verdünnteren Lösungen ist das Maximum schlecht ausgebildet. Der p_H-Wert der Lösung soll 0,80 sein. Darunter ergeben sich hohe Blindwerte, darüber kann Zinnsäure ausfallen. Das Beersche Gesetz wird nicht genau befolgt. Doch können 0,1–14 μg Sn/ml auf 1% genau bestimmt werden. 250 μg NH_4, Mg, Pb, Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Al, UO_2, Cr, Ce und Th beeinträchtigen die Bestimmung von 50 μg Sn nicht. Fe^{III}, Sb^{III}, Ti^{IV}, stören beträchtlich, Bi^{III} stört weniger. *Ausführung.* Die zinnhaltige Lösung (50–7000 μg) wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt, nach dem Abkühlen in einen 100 ml-Meßkolben übergespült und aufgefüllt. Man nimmt 10 ml davon ab, versetzt im 50 ml-Meßkolben mit 5,00 ml 0,1%iger alkoholischer Hämatoxylinlösung, füllt bis zur Marke auf und mißt nach einer Stunde die Absorption der roten Lösung bei 515 mμ. Die Eichkurve wird mit Zinn(IV)-testlösung (25–700 μg) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Das Reagens ist in 95%igem Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure (etwa 0,005 n) 15 Std haltbar. — Drei Bronze-Standardproben mit 0,58, 1,03 und 7,83% Sn wurden mit verdünnter Salpetersäure gelöst, 15 min bei 80° C digeriert, 15–30 min zentrifugiert; die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert und der Niederschlag 2–4mal mit je 20 ml 5%igem Ammoniumsulfatlösung gewaschen. Danach wurde die Zinnsäure mit 15 ml konz. Salzsäure in der Siedehitze gelöst, mit 5 ml konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt und wie oben beschrieben weitergearbeitet. Der Fehler lag im Mittel bei ± 1,5% des Sollwertes. H. Pohl.

H. Gotô und Y. Kakita[2] gründen *die photometrische Zinnbestimmung* auf die Farbreaktion der *Zinn(II)-Ionen mit Kakothelin*[3]. Die Färbung ist luftempfindlich und mit organischen Lösungsmitteln nicht extrahierbar. Man mißt die Extinktion bei 530 mμ. Neben 0,15 mg Zinn stören Eisen (2 mg), Antimon (0,3 mg), Quecksilber (0,5 mg), Kupfer (0,05 mg) Chrom (0,3 mg) und Vanadin (0,2 mg). Blei und Wismut, die ebenso wie Antimon zum Metall reduziert werden, stören durch Beschleunigung der Entfärbung. Titan (1,5 mg) verhindert die Farbreaktion. Die Salzeinflüsse wechseln und sind meist gering, 3 g $NaNO_3$ verhindern die Farbreaktion. *Ausführung.* Man löst 0,15 mg Zinn in 12 ml 6 n Salzsäure, reduziert nach dem Verdünnen mit 0,8 g Al-Folie im CO_2-Strom in der Hitze, versetzt nach raschem Kühlen mit 0,5 ml 0,2%iger Kakothelinlösung, verdünnt auf 20 ml und photometriert nach Ablauf von 10 min. Dabei ist Luft streng fernzuhalten.
H. Kurtenacker.

Untersuchungen über die Mitfällung von Mangan(II) auf basischem Zinnsulfat haben L. Gordon, H. Teicher und B. P. Burtt[4] angestellt. Fällt man mit Harnstoff *aus homogener Lösung*, so sind für den Grad der Mitfällung vor allen Dingen die anfängliche Übersättigung der Lösung, die Konzentration an Mangan(II) und die Adsorption am Niederschlag maßgebend. Sind nur Mikromengen Mangan vorhanden, dann tritt auch bei der Fällung aus nicht homogener Lösung der gleiche Grad der Mitfällung auf. In allen Fällen erwies sich die Mitfällung durch Einschluß

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1182–1185 (1953). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

[2] Sci. Rep., Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **5**, 554–560 (1953). Res. Inst. f. Iron, Steel and other Metals.

[3] Newell, J. B., J. B. Ficlen and L. S. Maxfield: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 26 (1935); vgl. diese Z. **104**, 52 (1936).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 992–996 (1954). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

bei der Fällungsbildung im Gegensatz zu den Anschauungen von I. M. Kolthoff[1] als sehr geringfügig. K. Brodersen.

Thorium. *Die massenspektrometrische Bestimmung von Thorium* mit Hilfe der isotopischen Verdünnungsanalyse beschreiben G. R. Tilton, L. T. Aldrich und M. G. Inghram[2]. Zur Ausführung sind erforderlich: 1. eine standardisierte Thoriumträgerlösung mit einer vom Normalen abweichenden isotopischen Zusammensetzung; 2. ein Verfahren, um eine bekannte Menge Thoriumträger mit dem Th-Gehalt der gewogenen Analysenprobe ins Gleichgewicht zu bringen und eine ausreichende Menge des Thoriums daraus wieder zu extrahieren und 3. je eine Analyse des isotopischen Verhältnisses des Trägers, des Trägers plus der Probe, eine Leerbestimmung und gegebenenfalls bei wechselnder isotopischer Zusammensetzung der Analysenprobe davon eine Bestimmung des Th-Isotopenverhältnisses. — Zur Herstellung des ^{230}Th-Trägers wurden 900 g eines bisher noch nicht beschriebenen 70 Mill. Jahre alten Uran-Vanadiumerzes aufgearbeitet und daraus 750 μg Thorium mit einem Isotopenverhältnis ^{230}Th/^{232}Th = 3,9 bei einer chemischen Ausbeute von 20% gewonnen. Die Standardisierung erfolgte mit ^{232}Th-Lösung und ergab einen ^{232}Th-Gehalt der Trägerlösung von 10,93 μg/ml bei einem Gesamtgehalt von 57 μg Th/ml. Zu den Thoriumbestimmungen werden dann 100 μl-Mengen mit etwa 5 μg Th angewandt. — Die quantitative Behandlung der Analysenprobe braucht nur bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt zu werden, danach hängt das Ergebnis nur von der isotopischen Zusammensetzung ab. Nach der Auflösung der Probe, der Zugabe des Trägers und der Gleichgewichtseinstellung empfehlen sich nachfolgende drei Arbeitsweisen: 1. Extraktion bei p_H 2 mit einer 0,1 m Lösung von Thenoyltrifluoraceton in Benzol; 2. Extraktion aus einer nahezu gesättigten Aluminiumnitratlösung mit Methylisobutylketon und 3. Fällung des Thoriums mit einem Lanthanoxalatträger. Die Leerbestimmungen werden in gleicher Weise mit Eisen(III)-nitratzugabe und ^{230}Th-Träger ausgeführt.

Von den Verf. wird der Analysengang von Perthit-Feldspat, Zirkon, Sphen ($CaTiSiO_5$) und Granit beschrieben. Zur Analyse des Zirkons diente ein 12 Zoll-60°-Massenspektrometer mit Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) des Argonne Nat. Laboratoriums. Dadurch war zur Analyse nur 1 μg Th erforderlich gegenüber 25—50 μg bei Instrumenten ohne SEV. Für die anderen Analysen wurde ein 6 Zoll-60°-Massenspektrometer nach Nier mit SEV und einem Materialbedarf von ebenfalls nur 1 μg Th verwendet. Die Thoriumproben wurden auf Tantalbänder von 0,001 Zoll Dicke, 0,025 Zoll Breite und 1 cm Länge als Thoriumnitrat in 0,1 m Salpetersäure aufgebracht. Bei der Erhitzung auf 2000° C erfolgte eine Emission von ThO^+-Ionen, die zur Analyse verwendet wurden. Zur Berechnung wird folgendermaßen vorgegangen:

$$P = \mathrm{Th_C}\,(R_c - R_x)/w\,R_x,$$

wobei P die Gramme Thorium je Tonne in der Probe, R_c das ^{230}Th/^{232}Th-Verhältnis des Trägers, R_x das ^{230}Th/^{232}Th-Verhältnis des Trägers plus der Probe, $\mathrm{Th_C}$ die μg ^{232}Th, die in der zugegebenen Trägermenge enthalten sind, und w das Gewicht der Analysenprobe in Gramm bedeuten.

Zur Überprüfung der so gewonnenen Ergebnisse wurde eine colorimetrische Methode unter Verwendung von Thorin [Di-Natriumsalz der 2-(2-Oxy-3,6-disulfo-1-naphtylazo)-benzolarsinsäure] herangezogen[3]. Da Zirkon die colorimetri-

[1] J. physic. Chem. **36**, 860 (1932).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 894—898 (1954). Carnegie Inst., Washington D. C. und Univ. und Argonne National Lab., Chicago, Ill. (USA).

[3] Vgl. P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly: Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); vgl. diese Z. **132**, 124 (1951); Ch. V. Banks und C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955).

sche Bestimmung stört, muß es durch Mitfällung mit Lanthanoxalat entfernt werden. Die Lösung von der Thenoyltrifluoracetonextraktion wird in einem 5 ml-Becherglas zur Trockne eingedampft und mit 5 Tropfen konz. Salzsäure befeuchtet. Man überführt unter Zugabe von dest. Wasser in einen 10 ml-Meßkolben, in dem 1,00 ml einer 0,1%igen Lösung von Thorin in Wasser enthalten ist. Der Kolbeninhalt wird mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und in einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, bei 2 mμ Bandbreite und einer Wellenlänge von 545 mμ photometriert. Beide Methoden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen (± 1,5% für das Massenspektrometer und 3% für das Colorimeter) gut überein. Für eine massenspektrometrische Bestimmung sind 3—5 Tage erforderlich. Die Methode ist genauer und empfindlicher als die radiometrischen Verfahren. Wenn 99%iges ^{230}Th verwendet wird, kann die Empfindlichkeit auf unter 10^{-5} μg Th gesteigert werden. Wegen der genauen Angaben über die Herstellung der Trägerlösung und die Aufschlüsse der Mineralien muß auf die sehr ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden. J. Rasch.

Für die komplexometrische Bestimmung von Thorium empfehlen V. Suk, M. Malát und O. Ryba[1] *Brenzcatechinviolett* (Brenzcatechinsulfophthalein)[2] als Indicator. Der Indicator gibt mit Thorium einen noch in verhältnismäßig stark saurer Lösung (fast bis p_H 2) beständigen, rot gefärbten Komplex[3], dessen Farbe bei der Titration mit Komplexonlösung im Äquivalenzpunkt scharf in die gelbe Indicatorfarbe umschlägt. Die Titration ist selbst in 0,002 m Lösung recht befriedigend (Fehler 0,04 mg bei Anwesenheit von 0,5—2,2 mg Th), in stärkeren Lösungen auf einige Zehntel Prozent genau durchführbar. Von Fremdmetallen stört Uran selbst in 500fachem Überschuß gar nicht, aber auch viele andere Kationen, darunter Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Erdalkali- und Alkali-Ionen können ohne zu stören in großem Überschuß zugegen sein. Alizarinrot S als Indicator ist weniger selektiv[4]. — *Ausführung.* Man verdünnt die Lösung, die Thorium als Nitrat enthält, so weit, daß in 100 ml höchstens 100 mg Th zugegen sind. Dann bringt man mit Salpetersäure oder Ammoniak auf p_H 2,5 bis 3,5, setzt 2—3 Tr. der 0,1%igen wäßrigen Lösung des Indicators zu und titriert mit Komplexon III-lösung bis zum Farbumschlag rot → gelb. A. Kurtenacker.

Eine spektrophotometrische Titrationsmethode zur Thoriumbestimmung für Mengen von 1—10 mg Thorium in 100—150 ml Lösung mit einer Genauigkeit von ± 0,1% beschreiben H. V. Malmstadt und E. C. Gohrbandt[5]. Es wird ähnlich wie bei J. S. Fritz und J. J. Ford[6] komplexometrisch titriert, das Titrationsende wird aber spektrophotometrisch festgestellt, entsprechend der Arbeitsweise von Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker[7]. Die Verf. verwenden ein automatisch arbeitendes Titrationsgerät. — Man kann entweder die Thoriumlösung mit eingestellter Komplexonlösung direkt titrieren und dabei etwas Kupferlösung als Indicator zusetzen oder zur Thoriumlösung einen Überschuß eingestellter Komplexonlösung geben und diesen mit eingestellter Kupferlösung zurücktitrieren. Der

[1] Chem. Listy **48**, 533—536 (1954) [Tschechisch]. Coll. Czechoslov. Chem. Commem. **19**, 679—683 (1954). Univ. Prag.

[2] Herstellung vgl. Z. Vodák und O. Leminger, Chem. Listy **48**, 552 (1954).

[3] Vgl. M. Malát, V. Suk and O. Ryba, Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955).

[4] Fritz, J. S., and J. J. Ford, Analyt. Chemistry **25**, 521, 1640 (1953); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954); **143**, 215 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 442—445 (1954). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **25**, 1640 (1953); vgl. diese Z. **143**, 215 (1954).

[7] Vgl. diese Z. **137**, 283 (1952/53); **141**, 55 (1954); **143**, 201 (1954).

Thoriumkomplex ist stabiler als der Kupferkomplex, daher ist diese Arbeitsweise möglich. Man mißt die Absorption bei direkter Titration bei 290 mμ (ein zu dieser Titration konstruiertes Titrationsgefäß mit Quarzfenstern ist im Original beschrieben) und registriert automatisch die Milliliter der zugegebenen Lösung gegen die Absorption. Die Genauigkeit dieser direkten Methode beträgt jedoch nur 1—2%. Eine höhere Genauigkeit von ± 0,1% erreicht man mit der indirekten Methode. Hier mißt man die Absorption bei 290 oder 320 mμ. Die Knickpunkte in den Kurven ml/Absorption sind die Endpunkte der Titrationen. Es stören: Pb^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Bi^{+++}, Fe^{+++}, ZrO^{++}, Sn^{++}, Sn^{++++} und Ce^{+++}. Dagegen stören nicht: K^+, Na^+, Li^+, Ba^{++}, Mg^{++}, Sr^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, La^{+++}, VO_2^{++}. — *Ausführung.* Zu 5 ml der zu untersuchenden Lösung, die etwa 0,01 n an Thorium sein soll, gibt man 1 ml Acetatpufferlösung (0,2 m CH_3COONa- und 0,2 m CH_3COOH-Lösungen) einen Überschuß einer 0,00962 m Komplexonlösung und verdünnt auf 150 oder 100 ml in der Titrationszelle. Unter Rühren reguliert man das Spektrometer auf Null gegen destilliertes Wasser. Zur Lösung gibt man nochmals 1 ml Pufferlösung und titriert mit 0,01233 m Kupfernitratlösung zurück. K. Brodersen.

Zur Thoriumbestimmung in Erzen empfehlen M. M. Tillu und V. T. Athavale[1] die *Fällung mit Jodat in Gegenwart von Oxalsäure*, da durch diese alle störenden Metalle, namentlich Zr, Ti und Bi als Komplexe in Lösung gehalten werden. $Th(JO_3)_4$ ist in 40%iger Salpetersäure mit einem Überschuß von KJO_3, selbst in Gegenwart von 10% Oxalsäure unlöslich. Etwa 10 mg TiO_2, 46 mg ZrO_2 und 112 mg Bi_2O_3 werden in Gegenwart von 25 ml einer Lösung von 10% Oxalsäure in 40%iger Salpetersäure nicht als Jodat gefällt. In Gegenwart größerer Mengen von Ti, Zr und Bi wird die Fällung wiederholt. In Gegenwart der Metalle der Seltenen Erden erübrigt sich eine vorherige Reduktion von Ce^{IV}. Auch neben Ti, Zr, Bi und größeren Mengen an Seltenen Erden ist die Thoriumfällung — etwa 0,06 g Oxyd — vollständig. *Bei der Th-Bestimmung in Monazitsand* ist der erhaltene Niederschlag frei von Phosphat, Sulfat, Ti, Zr, Bi und U. Die Bestimmung erfordert nur 8—9 Std. — *Ausführung.* Man bringt die Probe als Sulfat oder Nitrat in Lösung (freie Schwefelsäure etwa 4%). Bei mehr als 5% Th wägt man 1 g, bei 0,1% Th 5 g Erz ein. Man füllt auf 100 ml auf (bei weniger als 1% Th auf 25 ml), fügt genügend Salpetersäure hinzu, so daß bei der nachträglichen Zugabe der Oxalsäure die Acidität eine 30%ige ist. Die Zugabe der gesättigten Lösung von Oxalsäure ist ihrer Menge nach von der Menge störender Ionen in der Lösung abhängig. Nach Zugabe von 100 ml 15%iger Kaliumjodatlösung in 50%iger Salpetersäure auf je 100 ml Lösung rührt man um und beläßt während 10 min zum Abkühlen auf Raumtemperatur in Eiswasser. Nach der Filtration wäscht man 4mal mit 10%iger Salpetersäure, die 1% KJO_3 und 1% Oxalsäure enthält, und 4mal mit 1% KJO_3 enthaltender 10%iger Salpetersäure. Alsdann führt man den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück mit Hilfe von 30—40 ml Wasser, fällt erneut, kühlt und wäscht wie oben. Den erhaltenen Niederschlag löst man im Fällungsgefäß in Salzsäure mit Hilfe von schwefliger Säure, wäscht das Filter mit heißer Salzsäure 1:3 unter Zusatz von wenig schwefliger Säure und darauf mehrmals mit Wasser. Alle Waschwässer werden im Fällungsgefäß gesammelt, die Lösung wird einige Minuten gekocht und das Thorium mit einem 10%igen Überschuß an Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Nach Zusatz von Filterbrei beläßt man während 10 min auf dem Wasserbad, filtriert wieder durch dasselbe vorher mit Ammoniak- und Ammonitrat enthaltender Waschlösung gewaschene Filter, wäscht den Niederschlag 6mal mit derselben Waschlösung, glüht bei 1100° C und wägt als ThO_2. A. Schleicher.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 62—67 (1954). Atom. Energy Commiss., Bombay (Indien).

Genaue Untersuchungen über die Löslichkeit von Thoriumoxalat führten H. L. Kall und L. Gordon[1] mit Rücksicht darauf aus, daß bei Th-Bestimmungen als Oxalat häufig merklich zu niedrige Resultate erhalten werden. Die Versuche lassen erkennen, daß besonders größere Mengen von Ammoniumsalzen die Löslichkeit des Thoriumoxalates erhöhen. Bei Gegenwart von Seltenen Erden, die als Träger fungieren, fällt jedoch Thorium auch in ammoniumsalzhaltiger Lösung bei p_H 1,0—2,0 quantitativ. Das Oxalatverfahren ist nur in diesem Falle zu empfehlen. Es kann dann zur Trennung des Thoriums von Titan, Zirkon und Phosphat dienen. Die Trennung von den Seltenen Erden im Niederschlag erfolgt nach dem Urotropinverfahren, das durch Ammoniumsalz nicht beeinträchtigt wird. Zur Trennung des Thoriums von Ti, Zr oder Phosphat in der ursprünglichen Lösung ist das Urotropinverfahren ungeeignet. — Bei der Arbeitsweise von R. E. Ewing und Ch. V. Banks[2] liefert das Oxalatverfahren nur genaue Werte, wenn man den vorgeschriebenen Zusatz von Filterschleim nicht unterläßt. Auf ein von den Verf. beschriebenes Fällungsverfahren aus homogener Lösung sei hingewiesen. K. Brodersen.

Die Bestimmung von Hydrazin, Isonicotinsäurehydrazid und Hydroxylamin kann nach J. Vulterin und J. Zyka[3] vorteilhaft durch direkte potentiometrische Titration mit Hexacyanoferrat(III)-lösung in stark alkalischem Milieu erfolgen. Der Alkaligehalt kann, ohne Fehler zu verursachen, zwischen 10 und 25% KOH schwanken, in 30—35%iger Lauge sind die Werte nicht mehr reproduzierbar. Alle 3 oben angeführten Stoffe werden augenblicklich und quantitativ oxydiert, und zwar die beiden ersten zu Stickstoff (— Isonicotinsäure), NH_2OH zu Distickstoffoxyd, N_2O. Man verbraucht also für 1 Mol N_2H_4, 1 Mol $C_5H_4N \cdot N_2H_3$ oder 2 Mole NH_2OH je 4 Mole $K_3Fe(CN)_6$. Die Resultate sind um einige Zehntel Prozent bis etwa 1,2% zu niedrig, wenn man der Berechnung den jodometrisch festgestellten Faktor der 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$-Lösung zugrunde legt. *Ausführung.* Man löst 10—30 mg Probe in wenig Wasser, verdünnt mit 10—25%iger KOH-Lösung auf 30—40 ml und titriert mit 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$-Lösung unter Verwendung einer Indicatorelektrode aus Platin (Vergleichselektrode ist die gesätt. Kalomelelektrode). Die Potentiale stellen sich auch in der Nähe des Äquivalenzpunktes sehr rasch ein. Für die Bestimmung von Ascorbinsäure, Thioharnstoff, Hydrochinon, Thiosemicarbazid ist das Verfahren weniger gut geeignet. A. Kurtenacker.

Hydroxylamin. *Zum Nachweis kleiner Mengen an Hydroxylamin* empfehlen O. A. Gragnini und E. E. Vonesch[4] die Überführung in Formhydroxamsäure und die Prüfung mit Eisen(III)-salz. Die Reaktion ist spezifisch, Hydrazin stört nicht. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 μg NH_2OH, die Grenzkonzentration 1 : 50000. *Ausführung. 1. In der Mikroeprouvette.* Man gibt zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung 1—2 Tropfen einer 20%igen Formaldehydlösung, die 0,5 g Mohrsches Salz und 0,5 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält. Danach fügt man 10 mg Kaliumperoxydisulfat zu und erhitzt im Wasserbad bis zum Sieden (1—2 min). Nach 5 min beobachtet man die entstandene Färbung, die je nach der NH_2OH-Konzentration von schwach rosa bis zu rotviolett reicht. 2. *Auf der Tüpfelplatte.* Man arbeitet bei 60—50° C. Am besten erreicht man diese Temperatur durch Bestrahlen mit einer Ultrarotlampe. Die Zugabe an Reagenzien entspricht Beispiel 1.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1256—1258 (1953). Univ. Syracuse, N.Y. (USA).

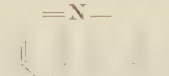
[2] Analyt. Chemistry **20**, 233 (1948); vgl. diese Z. **129**, 400 (1949).

[3] Chem. Listy **48**, 839—842 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag u. Fakultät f. ökonom. Ingenieurwesen, Prag.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 211—212. Univ. Buenos Aires (Argentinien).

Mikrobestimmung[1]. Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die 20—200 μg Hydroxylamin enthält, mit 1 ml 40%igem Formaldehyd und 1 ml Eisenalaunlösung (0,5 g Eisenalaun + 0,5 ml konz. Schwefelsäure im Liter) und ergänzt mit Wasser auf 5 ml. Hierauf fügt man 0,1 g Kaliumperoxydisulfat zu, schüttelt um, bringt für 15 min in ein Wasserbad von 35—40° C und mißt dann die Extinktion mit Filter 540 (Evelyn-Photocolorimeter). Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wird genau befolgt. Die Methode läßt sich auch zur Bestimmung von Hydroxamsäuren, deren Estern und für Oxime anwenden. IRMGARD SCHWEITZER.

W. PRODINGER und O. SVOBODA[2] haben die Nachweisreaktion mit Oxin von R. BERG und E. BECKER[3] *zu einer photometrischen Bestimmung von Hydroxylamin* ausgearbeitet. Aus Hydroxylamin und 8-Oxychinolin entsteht bei Gegenwart von Luftsauerstoff zwischen p_H 10 und 11,5 über Zwischenprodukte das grüne, von den Verf. als Indooxin bezeichnete Chinolinchinon-(5,8)-(8-oxychinolyl-5-imid)-(5):



Das LAMBERT-BEERsche Gesetz gilt nur bei Einhaltung der von der Konzentration an Hydroxylamin abhängigen Reaktionszeiten. Mengen unter 1 μg bis herab zu 0,2 μg NH_2OH/ml können nur nach vorheriger Anreicherung bestimmt werden. Bei höherer Konzentration als 100 μg/ml scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz des Indooxins ab. Die Methode wird vor allem zur *Bestimmung von Oximen, Oximsäuren* und anderen Verbindungen empfohlen, aus denen durch Verseifung Hydroxylamin entsteht. Alle Metalle mit Ausnahme der Alkalien, müssen entfernt werden. Ammoniumsalze stören erst bei etwa 1000fachem Überschuß. — *Ausführung.* Zur Analyse werden 5 ml der Probelösung in einem 20 ml-Meßkolben mit 2 ml 2%iger Oxinlösung und 3 ml einer aus Glykokoll und 0,1 n Natronlauge hergestellten Pufferlösung (p_H 11,5) 30 sec geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird mit 50%igem Alkohol zur Marke aufgefüllt und photometriert. Zur Festlegung der Reaktionszeit muß erst eine ungefähre Gehaltsbestimmung durchgeführt werden. Dazu versetzt man 5 ml Probelösung mit 3 ml der 2%igen Oxinlösung und 3 ml Pufferlösung, schüttelt und mißt nach 10 min die Extinktion mit Rotfilter mit dem Mikrophotometer nach KRUMHOLZ. Extinktionswerte zwischen 0,40 und 0,17 entsprechen 20—100 μg NH_2OH/ml, 0,11—0,03 deuten auf 2—10 μg NH_2OH ml und bei Werten unter 0,03 liegen weniger als 2 μg vor. Für die endgültige Bestimmung ist bei 2—10 μg eine Reaktionszeit von 4 Std erforderlich. Bei 20—100 μg unterbricht man die Reaktion nach 1 Std durch Zusatz von Essigsäure (6 ml Eisessig in 300 ml Alkohol und 100 ml H_2O gelöst) und mißt die rote Lösung. Bei 0,2—1,0 μg NH_2OH/ml werden 10 ml Probelösung mit 2 ml Reagenslösung und 2 ml Pufferlösung versetzt, gut durchgeschüttelt, nach 15 Std mit 3 ml Chloroform unterschichtet, 0,5 ml Essigsäure zugegeben und gut durchgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird abgetrennt und mit Grünfilter photometriert. — Zur *Bestimmung des bei der Verseifung von Cyclohexanonoxim entstehenden Hydroxylamins* werden 0,3 mg mit 5 ml 1 n Salzsäure 1 Std am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit n $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, CO_2 herausgekocht, mit Benzol extrahiert und die wäßrige Phase gemessen. G. DENK.

[1] GUAGNINI, O. A., und E. E. VONESCH, An. Asoc. quím. argent. **41**, 78—82 (1953).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 426—433. Univ. u. Geol. Bundesanstalt, Wien.
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 172 (1940).

Nitrit, Nitrat. *Die Nachweisreaktion von Nitrit und Nitrat in Form eines Azofarbstoffs* ist nach P. Woodward[1] in einem weiten Konzentrationsbereich anwendbar, wenn man als Kupplungsreagens nicht, wie üblich, ein Amin in saurer Lösung, sondern α-Naphthol in alkalischer Lösung verwendet. — *Ausführung. Nitrit.* Zu 1 ml der neutralen Nitritlösung gibt man 0,5 ml einer 1%igen Lösung von Sulfanilsäure in 5 n Essigsäure. Man schüttelt 10 sec und gießt dann in 2 ml einer frisch bereiteten etwa 0,5%igen Lösung von α-Naphthol in 2 n Natronlauge oder 2 n Ammoniak. Die Intensität der auftretenden roten Farbe ist proportional dem Gehalt an Nitrit. Liegen nur Spuren von Nitrit vor, so läßt man vor dem Eingießen in Alkali 10 min diazotieren. Die störenden Ionen J^-, CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ können mit Pb^{2+} ausgefällt werden, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mit Zinksulfat, CN^- und SCN^-, die nur in größerer Menge stören, mit Silbersulfat. — *Nitrat.* 1 ml der neutralen Lösung versetzt man mit 3 ml eines Acetatpuffers (50 ml 2 n Essigsäure und 25 ml 2 n Natronlauge, zu 100 ml aufgefüllt), fügt 40—50 mg Zinkstaub hinzu, schüttelt 30 sec und filtriert. Im Filtrat wird dann in der eben beschriebenen Weise auf Nitrit geprüft. — Liegen Nitrat und Nitrit nebeneinander vor, so wird das Nitrit, nachdem es nachgewiesen ist, am besten in *neutraler* Lösung, durch 10 min langes Kochen mit dem gleichen Volumen einer 4 m Ammoniumchloridlösung zerstört. Anschließend wird das Nitrat reduziert und ebenfalls nachgewiesen. G. Denk.

Über die Verwendbarkeit von Alkaliaziden bei der Bestimmung von Nitrat neben Nitrit stellte R. Suárez-Acosta[2] in Zusammenhang mit ähnlichen Arbeiten[3] Untersuchungen an. Es wurde der Einfluß der Azid- und Säurekonzentration auf die Geschwindigkeit der Nitrit-Azidreaktion untersucht. Zu einer Lösung, die 0,26 g $NaNO_2$ und 0,37 g $NaNO_3$ in 10 ml enthielt, wurden einmal steigende Mengen 5%iger NaN_3-Lösung in Gegenwart von 15 ml 0,5 n Schwefelsäure, das andere Mal steigende Mengen 0,5 n Schwefelsäure in Gegenwart von 10 ml 5%iger NaN_3-Lösung zugegeben. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten nehmen in beiden Fällen mit den steigenden Zusätzen zu. Das günstigste Konzentrationsverhältnis für $NaN_3 : NaNO_2$ ist 3,9. Der steigende Säurezusatz bewirkt außer der Beschleunigung der Azidreaktion auch eine vermehrte Nitratbildung aus Nitrit. Man beschränkt den Säurezusatz daher am besten auf 15 ml 0,5 n Schwefelsäure. Auch unter diesen günstigsten Bedingungen liefert aber die Nitratbestimmung in der von Nitrit befreiten Lösung nur bei kleiner Nitritmenge (0,13 g $NaNO_2$, 0,37 g $NaNO_3$) richtige Werte. Größere Nitritmengen veranlassen rasch ansteigende positive Fehler. Das Verfahren ist also zur Nitratbestimmung neben Nitrit nicht geeignet. Irmgard Schweitzer.

Die Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der modifizierten Kjeldahl-Methode hat W. E. Dickinson[4] verbessert. Wenn keine organischen Substanzen anwesend sind, kann die mit Salicylsäure versetzte Nitratlösung zum Sieden erhitzt werden, ohne daß ein Verlust eintritt. Chloride ergeben zu niedrige Werte, weil sich flüchtiges NOCl bildet. — *Ausführung.* 0,7 g des Nitrates oder einer anorganischen Stickstoffverbindung werden in einem Kjeldahl-Kolben in 30 ml Schwefelsäure, die 2 g Salicylsäure enthalten, gelöst. Man erhitzt 15 sec lang stark, gibt sofort 3—4 g wasserfreies Natriumthiosulfat zu, schüttelt kräftig, erhitzt 10 min weiter, fügt 15 g wasserfreies Natrium- oder Kaliumsulfat zu und läßt 1—2 Std stehen. Jetzt kühlt man ab, verdünnt bis der Kolben halb gefüllt ist, gibt 50 mg gepulvertes

[1] Analyst (London) **78**, 727—729 (1953). Univ. Sheffield (England).

[2] Inform. Quím. anal.t. **8**, 115—118 (1954). Fac. de Ciencias, Madrid (Spanien).

[3] Burriel-Martí, F., u. R. Suárez-Acosta: An. Soc. españ. Física Quím. **44**, 449 (1948); **45**, 893 (1949); **46**, 429 (1950); vgl. diese Z. **135**, 427 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 777—779 (1954). Royster Guano Co., Atlanta, Ga. (USA).

Zink und Soda oder Pottasche bis zur stark alkalischen Reaktion zu und destilliert nun bei $NaNO_3$ in 17 ml 0,5 n Säure, bei KNO_3 in 15 ml und bei NH_4NO_3 in 35 ml Säure, die alle auf 50 ml mit Wasser verdünnt sind. Die Rücktitration wird mit 0,1 n Lauge und Methylrot als Indicator ausgeführt. K. Brodersen.

Eine UV-spektrophotometrische Methode der Nitritbestimmung mit 4-Aminobenzolsulfosäure beschreiben J. M. Pappenhagen und M. G. Mellon[1]. *Ausführung.* Eine Probe mit 0,003– 0,05 mg Nitritstickstoff wird auf einen p_H-Wert von 1,4 eingestellt und mit 1,0 ml 0,6%iger 4-Aminobenzolsulfosäurelösung versetzt. Man füllt auf 50 ml auf und bestimmt nach 3 min, spätestens nach 15 min. die Absorption der Diazoverbindung bei 270 mμ und 1,8 mμ Bandbreite in 10 mm-Quarzküvetten gegen einen Blindansatz in einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Nitrittestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0,003 -0,05 mg Nitritstickstoff 50 ml das Lambert-Beersche Gesetz. Den Gehalt der Nitritstammlösung bestimmt man durch Zugabe eines Permanganatüberschusses unter jodometrischer Rücktitration des unverbrauchten Restes. 200 μg/ml folgender Ionen zeigen keinen Einfluß auf die Bestimmung: Acetat, Arsenit, Borat, Bromid, Chlorid, Citrat, Formiat, Phosphat, Silicat, Sulfat, Tartrat, Tetraborat, Rhodanid, Al, NH_4, Ba, Cd, Ca, Co, Li, Mg, Mn, Ni, K, Na, Sr, Th, Zn. Die Störungen durch Kationen können leicht beseitigt werden, indem man die Probelösung durch eine Austauschersäule mit Amberlite IR 120 laufen läßt. Nitratstörungen beseitigt man durch Zusatz einer gleichgroßen Nitratmenge zur Blindlösung. Es lassen sich so Nitritbestimmungen in Gegenwart von 3—10 mg Nitrat durchführen. H. Pohl.

Vanadium. N. A. Tananaev und G. A. Pantschenko[2] benützten *zum Nachweis von Vanadat* dessen oxydierende Wirkung in saurer Lösung auf *Anilin*, wobei ein blaugrüner Farbstoff entsteht. Diese Reaktion wird nach Untersuchungen von Gy. Almássy und Z. Nagy[3] durch Oxalat-Ion beschleunigt. Auf Grund dieser Beobachtung geben die Verf. folgendes Verfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Vanadin an. 1 ml der Vanadatlösung (10—100 μg V) wird mit 1 ml 1 n Salpetersäure, 0,5 ml Phosphorsäure (1:2), 0,5 ml gesättigter Natriumoxalatlösung und 1 ml Anilinlösung (10 ml Anilin + 40 ml konz. Salzsäure + 50 ml Wasser) vermischt und im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 72 gegen eine Lösung gemessen, die alle Reagenzien außer Anilin enthält. Die Extinktion ist von der Zeit, den anwesenden Metall-Ionen und auch von der Temperatur abhängig. Es zeigte sich aber, daß 4,5 min nach dem Vermischen der Lösungen der Einfluß der Fremd-Ionen praktisch vernachlässigt werden kann, auch wenn sie in mehrhundertfachem Überschuß zugegen sind. Der Einfluß der Temperatur zwischen 15 –25° C verursacht nur ein paralleles Verschieben der Kurven, somit kann eine einzige Bestimmung der Extinktion einer Stammlösung das genaue Einstellen der Temperatur erübrigen. J. Plank.

I. M. Kolthoff und P. T. Toren[4] weisen darauf hin, daß das *Polarogramm alkalischer Vanadium(IV)-lösungen* entgegen den Angaben von J. J. Lingane und L. Meites[5] nicht 2 irreversible Stufen liefert, sondern nur eine anodische Stufe, wenn man die Lösungen unter Sauerstoffabschluß altern läßt. Das Halbstufenpotential

[1] Analyt. Chemistry **25**, 341—343 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[2] Ukrain. chem. J., wissenschaftl. Teil **4**, 547 (1929); vgl. diese Z. **82**, 470 (1930).
[3] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 118 –121 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.-fass.]. Univ. Debrecen (Ungarn).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1361—1362 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).
[5] J. Amer. chem. Soc. **69**, 1882 (1947).

dieser Stufe liegt, gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen, im p_H-Bereich 9 bis 13,7 zwischen —0,42 und —0,34 V. Die Diffusionsstromkonstante dieser reversiblen Stufe beträgt —1,1. K. Cruse.

Die Selenbestimmung mit Kaliumpermanganat haben I. M. Issa, S. A. Eid und R. M. Issa[1] untersucht. Hierzu muß das Selen vierwertig vorliegen. Titriert man bei Zimmertemperatur in 2,5 n natronalkalischer Lösung, die 10% Kochsalz enthält, so erfolgt Reduktion des MnO_4^- zum MnO_4^{--}. Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode beträgt $\pm 1\%$ und besser, wenn etwa 8 mg Se vorliegen und potentiometrische Endpunktsanzeige verwendet wird. Auch in 0,1 n natronalkalischer Lösung bei 90° C kann titriert werden, wenn man als Katalysator zur beschleunigten Gleichgewichtseinstellung für je 10 ml der zu bestimmenden Selenitlösung einen Katalysator, bestehend aus 2 - 3 ml 0,5%iger $AuCl_3$-Lösung und 2 g NaCl, zufügt. MnO_4^- wird dabei zu MnO_2 reduziert. Die Endpunktserkennung ist in diesen heißen Lösungen leichter, weil etwas größere Potentialsprünge am Endpunkt der Titration auftreten. Jedoch ist die Genauigkeit der Bestimmung schlechter als 0,5%, wenn weniger als 5 mg Selen bestimmt werden sollen. Reduziert man die Permanganatlösung in Gegenwart von Barium-Ionen, dann treten sehr große Fehler auf, weil sich $BaSeO_3$ als Fällung dabei bildet. *Die Selenbestimmung gelingt gut*, wenn man in 1 n natronalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß von 0,1 n Kaliumpermanganatlösung 15 min lang rührt (die Einstellung des Gleichgewichtes erkennt man an dem konstanten Potential einer in die Lösung tauchenden Platinelektrode) und den $KMnO_4$-Überschuß mit Ameisensäurelösung zurücktitriert. Barium stört dabei nicht. 4—20 mg Se sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ bestimmbar, bei 1 mg Se beträgt der Fehler 1% und bei 0,5 mg 10%. K. Brodersen.

Tellur. *Für die Bestimmung kleiner Tellur(IV)-Mengen* eignet sich nach I. M. Issa und S. A. Awad[2] die *potentiometrische Titration mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung*[3]. Die optimale Alkalikonzentration ist die einer 0,08 n NaOH-Lösung. In dieser Lösung erfolgt die Umsetzung zwischen Te^{IV} und MnO_4^- schon in der Kälte rasch, die Gleichgewichte werden nach jedem Permanganatzusatz sofort erreicht. $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ n Natriumtelluritlösung gibt bei der Titration mit $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ n $KMnO_4$-Lösung noch einen scharfen Potentialsprung im Äquivalenzpunkt und richtige Resultate. Steigert man die Alkalikonzentration, so werden die Ergebnisse zu hoch (um etwa 4,5% in 0,8 n NaOH-Lösung), weil zunehmend größere MnO_4^--Mengen zu MnO_4^{--} statt zu MnO_2 reduziert werden. Außerdem vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender NaOH-Konzentration. Umgekehrt ergeben sich in NaOH-freien Natriumtelluritlösungen um etwa 1,5% zu niedrige Werte bei rascher Gleichgewichtseinstellung. Als Indicatorelektrode bei den potentiometrischen Titrationen diente ein blankes Platinblech von 2 cm² Fläche, als Bezugselektrode die gesätt. Kalomelelektrode, als Salzbrücke eine gesättigte KCl-Lösung. Der Luftsauerstoff stört nicht.

Über die Herstellung, Teilcheneigenschaften und Spektren von Tellur-Hydrosolen für spektrophotometrische Messungen stellt R. A. Johnson[4] grundlegende Untersuchungen an. Es wird der Einfluß des Reduktionsmittels Hypophosphit, des Stabilisators Gummi arabicum und der Säurekonzentration untersucht und statistisch ausgewertet. Von den erhaltenen Teilchen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, die entweder längliche Stäbchen oder Rhomben mit einem

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 275—282 (1954). Univ. Kairo, Ägypten.
[2] Analyst (London) **78**, 487—491 (1953). Univ. Kairo, Giza B (Ägypten).
[3] Die entsprechende Se-Bestimmung vgl. im vorstehenden Referat.
[4] Analyt. Chemistry **25**, 1013—1017 (1953). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).

Längen- und Breitenverhältnis 15 : 1 darstellten. Blaugefärbte Sole haben eine Teilchengröße von etwa 1800 Å, während die Teilchenlänge bei braunen Solen etwa 300 Å beträgt. Die Farbunterschiede deuten auf keine ausgesprochenen spezifischen Absorptionsbanden hin. Die Absorption ist vornehmlich von der Teilchengröße abhängig. Zwei spezifisch stark absorbierende Banden wurden bei 7400 Å und 2900 Å ermittelt. Für das ultraviolette Band wurde eine regelmäßige Absorptionszunahme bei abnehmender Teilchengröße festgestellt.

Über die spektrophotometrische Tellurbestimmung als Hydrosol berichten im Anschluß an die vorstehende Untersuchung R. A. Johnson, F. P. Kwan und D. Westlake[1]. — *Ausführung.* Man gibt zur Lösung, die ungefähr 0,1—0,7 mg Te^{IV} enthält, 3 ml 4%ige zentrifugierte Gummi arabicumlösung und soviel Wasser, daß nach dem Zufügen der Reagenslösung stets 40 ml erreicht werden. Man erhitzt zum Sieden und fügt schnell unter heftigem Schütteln aus einer Pipette 3 ml 4 m Hypophosphitpufferlösung (p_H 2) zu [21 g Natriumhypophosphit — 21 ml gereinigte 50%ige (9,5 m) Hypophosphorsäure auf 100 ml]. Man halte die Lösung für 15 min beim Sieden, kühle dann 15 min im Wasserbad bei 20° C ab und füge 5 ml 2 n Schwefelsäure zu. Nach Überspülen und Auffüllen in einem 50 ml Meßkolben wird bei entsprechender Wellenlänge gemessen. Die Eichkurven werden unter den gleichen Bedingungen mit Tellurtestlösung aufgestellt. Blaue Sole mißt man bei 540 mμ, rote bei 400 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz wird für beide Bereiche von 0–14 μg Te/ml erfüllt. Alle Sole in etwa 0,2 n Schwefelsäure zeigen innerhalb von 10 Std keine Änderung in der Absorption. Nach 15 Std beträgt diese etwa −1% und nach 24 Std etwa —5%. Störende Elemente, die ebenfalls unter diesen Bedingungen leicht Sole bilden, sind Se, Au, Pt. Ferner haben Fe, Cu, Nitrat, Halogene, Jodid und Thiosulfat einen Einfluß auf die Solbildung. Indifferente Elektrolyte wie Kalium-, Zink- und Aluminiumchloride sowie Sulfate zeigen bei roten Solen so gut wie keinen Einfluß, während Aluminiumsalze auf blaue Sole einen geringen Einfluß haben. Die Anwendung der Methode erfordert in den meisten Fällen eine vorherige Abtrennung des Tellurs. Die Absorption im UV-Licht wurde ebenfalls studiert, hier ist die Wahl der Wellenlänge nicht so kritisch, weil die Absorptionskurven flacher verlaufen. Es wurden in diesem Gebiete noch einige Unregelmäßigkeiten aufgedeckt, die eine weitere Überarbeitung erforderlich machen.

Die Bestimmung von Tellursäure kann nach L. W. Scott und G. W. Leonard jr.[2] auf Grund der *starken Absorption der Verbindung im Ultraviolett* erfolgen. — *Ausführung.* Man versetzt eine Lösung mit 65—210 mg H_6TeO_6 in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 6,6 m Ammoniak, mischt, füllt zur Marke auf und kühlt auf 20° ± 0,5° C ab. Das Küvetten- und Lampengehäuse des verwendeten Beckman-Spektrophotometer DU wird durch einen Thermostaten auf Raumtemperatur gehalten. Die Messungen erfolgen in 10 mm-Quarzküvetten gegen einen Blindansatz bei 260 mμ. Die Eichkurve stellt man mit Tellurtestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. Sie erfüllt von 0–156 mg H_6TeO_6/100 ml das Lambert-Beersche Gesetz, darüber bis 210 mg ist nur eine geringe Abweichung festzustellen. Folgende Beimengungen in 100 ml stören die Bestimmung nicht: 9,6 mg HNO_3, 9,8 mg H_2SO_4, 2,9 mg H_2SeO_4, 3,6 mg HCl, 15,0 mg $HClO_4$, 4,0 mg H_3PO_4, 6,0 mg CH_3COOH, 3,0 mg NaOH, 55,0 mg SeO_2, 9,1 mg $NaAsO_2$ und 36,2 mg $Na_2HAsO_4 \cdot 12\,H_2O$. TeO_2 stört praktisch nicht, da es unter den Bedingungen fast unlöslich ist. Der relative Analysenfehler wird mit weniger als 0,8% angegeben. Die Störung durch größere Mengen Nitrat-Ion kann durch eine Doppelmessung bei 300 und 260 mμ ausgeschaltet werden, da H_6TeO_6 bei 300 mμ nicht absorbiert. H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1017—1019 (1953). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 445–447 (1954). Kansas State Coll., Manhattan (USA).

Molybdän. *Zur maßanalytischen Bestimmung von Molybdän* in wäßriger Lösung nehmen E. R. Riegel und R. D. Schwartz[1] die Reduktion mit Aluminiumpulver vor. Da das dabei entstehende 3wertige Molybdän sich an der Luft wieder zu Mo^{V} oxydiert, muß in Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden. Mo^{IV} wird bei den Reaktionen nicht beobachtet. Mo^{III} wird dann unter Stickstoff mit Permanganat titriert, und zwar in der Wärme, da das intermediär entstehende Mo^{V} bei Zimmertemperatur nur sehr langsam mit $KMnO_4$-Lösung reagiert. — *Ausführung.* Zu 25 ml der wäßrigen Lösung mit 1—2 Milliäquivalenten Molybdän gibt man 14 Milliäquivalente Al-Pulver, spült die Gefäßwände mit 25 ml 2,5 n Schwefelsäure ab, leitet N_2 hindurch, erhitzt bis das gesamte Al gelöst ist und dann noch weitere 5 min. Die Lösung wird anschließend mit Permanganatlösung unter N_2 titriert. G. Denk.

Eine colorimetrische Methode der Molybdänbestimmung mit dem Dinatriumsalz der 1,2-Dioxybenzol-3 5-disulfonsäure (Tiron) beschreiben F. Will III und J. H. Yoe[2]. Der gelbe Molybdän-Tironkomplex hat ein Absorptionsmaximum bei 390 mμ. Das p_H-Optimum für die Messungen liegt bei p_H 6,6—7,5. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich 3—10 μg Mo/ml erfüllt. Die Färbung hält sich bis zu 3 Wochen unverändert. Eine Temperaturänderung zwischen 15 und 40° C hat keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Fe, Ti und W stören die Reaktion sehr, deshalb wird das Molybdän zunächst mit Benzoinoxim abgetrennt, wobei allerdings Wolfram mit ausfällt. Die Messung des Molybdän-Tironkomplexes erfolgt in diesem Falle bei 420 mμ, da dort der Wolfram-Tironkomplex keine Absorption zeigt. Sollten noch Cr und V anwesend sein, werden vor der Benzoinoximfällung beide Elemente durch Zugabe von etwa 2 g Eisen(II)-Ammoniumsulfat reduziert und fallen dann nicht mit aus. — *Ausführung. Für die Bestimmung in Stählen* wird 1 g Probematerial in 100 ml Salzsäure (1:3) und 1 ml konz. Salpetersäure gelöst. Nach dem Verkochen der Stickoxyde und Abkühlen wird in einem Meßkolben aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit maximal 0,15 g Mo abgenommen. Man kühlt die etwa 5% Salzsäure enthaltende Lösung auf 5—10° C ab, fügt unter Rühren 5—10 ml 2%ige alkoholische α-Benzoinoximlösung und für je 0,01 g vorhandenes Molybdän noch je 5 ml im Überschuß hinzu, oxydiert dann mit 1 ml Bromwasser, läßt die Lösung unter gelegentlichem Umrühren 15 min bei 5—10° C stehen, filtriert und wäscht kalt mit 100 ml einer Lösung, die 2,5 ml Reagens und 2,5 ml konz. Salzsäure enthält. Den Niederschlag löst man mit 50 ml heißem 1,5 n Ammoniak und gibt genügend Aceton zu, um auch den Reagensüberschuß zu lösen. Man füllt in einem Meßkolben auf und entnimmt einen aliquoten Teil mit maximal 10 μg Mo/ml in einen 25 ml-Meßkolben. Nun neutralisiert man auf p_H 7,0—0,4, fügt 5 ml Pufferlösung von p_H 7 (35 ml 0,2 n NaOH- + 50 ml 0,2 m KH_2PO_4-Lösung in 200 ml) und 5 ml einer 8—10%igen wäßrigen Tironlösung zu und füllt Wasser zur Marke auf. Die Messung erfolgt in 10 mm-Küvetten bei 390 mμ. Die Eichkurve wird mit Molybdäntestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Bei der Untersuchung von Calciummolybdat* wird eine entsprechende Einwaage mit 25 ml Salzsäure (2:1) gelöst und mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) abgeraucht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf 60 ml wird 15 min lang gelinde erwärmt, vom Unlöslichen abfiltriert und heiß ausgewaschen. Den Rückstand schließt man nach Entfernen der Kieselsäure mit Schwefelsäure-Flußsäure mit Na_2CO_3 auf und vereinigt die Lösung mit dem Hauptfiltrat. Mit einem aliquoten Teil kann sofort die Mo-Bestimmung ohne vorherige Benzoinoximfällung ausgeführt werden. Beleganalysen von Standardproben zeigen sehr gute Übereinstimmung.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 410—411 (1954). Univ. of Buffalo, Buffalo, N.Y. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 546—557 (1953). Univ. Charlottesville Virg. (USA).

Die Grundlagen der spektrophotometrischen Bestimmung von Molybdän und Wolfram mit Thiocyanat wurden von C. E. Crouthamel und C. E. Johnson[1] eingehend untersucht. Um die maximale Farbintensität der Molybdänlösung zu erreichen, muß Mo fünfwertig vorliegen. Dazu reduziert man Mo^{VI} am besten mit Kupfer(I)-salz. Zinn(II)-salz ist ungeeignet, weil es unmittelbar Mo^{IV} bildet. Man kann auch Mo^{VI} zunächst im Bleireduktor oder elektrolytisch zu Mo^{III} reduzieren und dann einen kleinen Kupfer(II)-überschuß zufügen, wobei sich quantitativ Mo^{V} ergibt. Durch Acetonzusatz wird die Farbintensität der Lösung wesentlich erhöht. Bei Wolfram erfolgt die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in stark salzsaurer Lösung. Die Lösung wird hierauf verdünnt und mit Thiocyanat versetzt. Dabei bildet sich zunächst ein Absorptionsmaximum bei 510 mμ aus, das erst allmählich in die beständige Farbe mit dem Maximum bei 398 mμ übergeht. Aceton vertieft die Farbe bei Wolfram weniger stark als bei Molybdän. — *Ausführung. Molybdänbestimmung.* Die Probelösung wird auf etwa 1 ml eingedampft, so daß im Endvolumen von 25 ml die Säure 0,3 –1 m ist. Jetzt fügt man zur Reduktion des Mo^{VI} 5 Tropfen 0,1 m Kupfer(I)-chloridlösung in konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit einigen ml Wasser, setzt unter Umschütteln 15 ml 1,0 m Ammoniumthiocyanatlösung in Aceton und 5 Tropfen 10%ige Zinn(II)-chloridlösung in konz. Salzsäure zu und füllt im 25 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. Die Messung erfolgt gegen Blindansatz bei 460 mμ in 10 mm-Küvetten. — Zur *Extraktion des Mo-Thiocyanatkomplexes* wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 3 ml Mo-Lösung (8,0 m an HCl) wird mit 1 ml 0,1 m Kupfer(I)-chloridlösung in konz. HCl versetzt, dann 3,0 ml 3,00 m wäßrige Ammoniumthiocyanatlösung zugegeben und der gebildete rote Mo-Komplex mit 2 × 10 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte füllt man im 25 ml-Meßkolben mit Äther bis zur Marke auf. Die Messung soll unmittelbar nach der Extraktion in 10 mm-Küvetten bei 470 mμ erfolgen, da die Färbung allmählich verblaßt. — *Wolfram-Bestimmung.* Die Probelösung wird mit Schwefelsäure auf etwa 0,5 ml eingeengt, darauf fügt man 2 ml 10%ige $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure zu und läßt 30 min zur Reduktion des W stehen. Danach versetzt man mit 15 ml 1,0 m Ammoniumthiocyanatlösung in Aceton zu und füllt im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf. Nach 15 min ist das Maximum der Farbentwicklung erreicht. Die Messung erfolgt gegen Blindansatz bei 398 mμ in 10 mm-Küvetten. Soll der W-Thiocyanatkomplex extrahiert werden, so reduziert man wie angegeben, setzt aber als Reagens 5 ml 3,0 m wäßrige Thiocyanatlösung zu und extrahiert 2mal mit je 10 ml Diäthyläther. Die vereinigten Extrakte füllt man im 25 ml-Meßkolben mit Äther bis zur Marke auf und mißt bei 405 mμ unmittelbar nach der Extraktion gegen einen Blindwert. Bei Gegenwart von Ti, Nb, Co, V, empfiehlt sich die Anwendung von 5 ml 3,0 m wäßriger Thiocyanatlösung. Die Messung erfolgt dann unmittelbar nach Reagenszugabe bei 398 mμ, da das Maximum der Färbung sofort erreicht wird und die genannten Elemente im wäßrigen Medium keine nennenswerten Färbungen entwickeln. Größere Gehalte an Eisen können zwar durch erhöhte Zinn(II)-chloridmenge ausgeschaltet werden, haben aber dennoch einen Einfluß auf die Meßwerte, die dann weniger konstant sind. Es ist darum zweckmäßig die Abtrennung mittels Ionenaustauscher z. B. Dowex 50 vorzunehmen. Dazu wird die Eisen(III)-Mo(VI)-Lösung als 0,5 m salzsaure Lösung auf eine auf p_H 2 eingestellte Säule gegeben und danach das Mo mit 75 ml 0,04 m Ammoniumthiocyanatlösung eluiert. Das Eluat wird in konz. Schwefelsäure eingeraucht und wie beschrieben weiterverarbeitet.

G. E. Markle und D. F. Boltz[2] haben *das UV-Absorptionsspektrum des Molybdänthiocyanatkomplexes* untersucht und festgestellt, daß es zur *Bestimmung*

[1] Anal. Chem. **26**, 1284–1291 (1954). Argonne Natio. Lab., Lemont, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1261–1262 (1953). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

kleiner Molybdänmengen geeignet ist. Das Absorptionsmaximum liegt im UV bei 320 mμ, im sichtbaren Bereich bei 460 mμ. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wird bei 320 mμ von 0—7 μg ml erfüllt. Die Empfindlichkeit ist hier größer als bei 460 mμ. Wolframat, Phosphat, Nitrat, Acetat, Cd, Zn, K, Na, Mg im Verhältnis 1000:1 stören nicht. Dagegen stören Fe^{2+}, Fe^{3+}, MnO_4^-, Ti^{4+} und VO_4^{3-} sehr und müssen vorher entfernt werden. — *Ausführung.* Eine bestimmte Menge Molybdäntestlösung (0,2 mg ml) wird mit 2 ml Schwefelsäure 1:1, 1 ml 1%iger Hydrazinsulfatlösung und 10 ml Wasser 15 min bei 90—95° C im Wasserbad erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nun gibt man 20 ml 5%ige KSCN-Lösung zu, extrahiert nach genau 5 min den gebildeten roten Molybdänkomplex mit 15—17 ml i-Butylalkohol und wiederholt diesen Vorgang noch 2mal. Die vereinigten Extrakte werden auf 50 ml aufgefüllt und gegen einen Blindansatz genau nach 15 min in einer 10 mm-Quarzküvette gemessen. H. POHL.

Zur polarographischen Bestimmung von Molybdän(VI) neben Wolfram(VI) verwenden E. P. PARRY und M. G. YAKUBIK[1] Weinsäurelösung als Grundlösung und geben die folgende *Arbeitsvorschrift.* Eine Lösung, die am besten $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ Mol Molybdat in weniger als 30 ml enthält, wird mit 5 ml 1 m Weinsäurelösung versetzt und auf p_H 1,5—2,3 gebracht. Bei Gegenwart von Chrom oder viel Eisen wird 10 min unter Einleiten von Schwefeldioxyd auf 80—90° C erwärmt und anschließend das gelöste Schwefeldioxyd verkocht. Die abgekühlte Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt, mit Stickstoff behandelt und dann bei 30° C polarographiert ($m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}41\ mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$). Die gleiche Lösung wird anschließend nach Zugabe einer bekannten Molybdänmenge und Durchleiten von Stickstoff (2—3 min) erneut polarographiert. Aus den Stufenhöhen bei —0,6 bis —0,75 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode wird dann der Gehalt bestimmt. Ni, Co und Mn stören nicht. V, Cu und W dürfen in Konzentrationen zugegen sein, die das 0,02-, 10- bzw. 250fache der Molybdänkonzentration ausmachen. Nitrat muß entfernt werden. K. CRUSE.

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdän sowie zur Bestimmung von Molybdän und Eisen nebeneinander empfehlen F. WILL III und J. H. YOE[2] die *Reaktion mit Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure).* Auf Grund der Gelbfärbung, die saure Molybdatlösungen mit Thioglykolsäure geben, können in NESSLER-Röhren 0,15 μg/ml Mo, auf der Tüpfelplatte 0,5 μg/0,05 ml Mo erkannt werden. Die gelbe Lösung besitzt zwischen p_H 3 und p_H 5 ihre größte Farbintensität. Beim Übergang in das alkalische Gebiet wird die Lösung farblos. Das Absorptionsmaximum des gelben Komplexes liegt bei 365 mμ. Bei Zugabe der Reagenses zur Molybdänlösung entwickelt sich die Farbe augenblicklich; sie bleibt wenigstens 30 min konstant. Das BEERsche Gesetz ist im Bereich 4—15 μg/ml Mo erfüllt. Viele fremde Metalle, darunter Al, Au, Be, Bi, Ce, Co, Cr^{III}, Cu, Fe, Hg^{I}, Pb, Sb, Ti, U^{VI}, V^{V}, W^{VI} wirken schon in kleinen Mengen störend. Die Störung durch Eisen wird durch einen Reagensüberschuß bei gleichzeitiger Zugabe von Chlorat soweit beseitigt, daß man Mo noch neben der 60fachen Fe-Menge bestimmen kann. (Der Chloratzusatz verhindert eine Reduktion des Molybdäns durch den Reagensüberschuß.) — Eisen gibt mit Thioglykolsäure nur in alkalischer Lösung (p_H 6—11) den bekannten purpurroten Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 535 mμ. Man kann Eisen neben der 100fachen Menge Molybdän durch die Farbmessung bestimmen. — *Ausführung. Molybdänbestimmung.* Man bringt 5 ml der Molybdänlösung (mit 20—75 μg/ml Mo) auf p_H 3,5—4,5, versetzt mit 5 ml Acetatpuffer von p_H 4 und 2 ml 5%iger Thioglykolsäurelösung, füllt auf 25 ml auf und mißt die Farbe

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1294—1297 (1954). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1363—1366 (1953). Univ. Charlottesville, Virginia (USA).

bei 365 mμ nach spätestens 30 min ohne $KClO_3$-Zusatz, innerhalb 1,5 Std nach Zugabe von 5 ml 2%iger $KClO_3$-Lösung. — *Neben der bis zur 60fachen Menge Eisen* kann Mo ebenso bestimmt werden, nur verwendet man 7 ml 5%ige Reagenslösung. — *Zur Bestimmung von Mo und Fe nebeneinander* (4—15 μg/ml Mo und 3—10 μg/ml Fe in den Endlösungen) führt man zunächst die Mo-Bestimmung wie angegeben aus, bringt dann einen aliquoten Teil auf die Konzentration 3—10 μg/ml Fe, stellt mit Ammoniak auf p_H 8—11 ein und mißt bei 535 mμ. A. Schleicher.

A. Lacourt, Gh. Sommereyns, A. Stadler-Denis und G. Wantier[1] beschreiben ein Verfahren zur *papierchromatographischen Trennung des Molybdäns von Chrom und Vanadin sowie zur direkten Titration des Molybdäns auf dem Chromatogramm.* Die Verf. untersuchen sehr eingehend die Einflüsse der Papiersorte, der Natur der zu analysierenden Lösung, der Sättigungs- und Entwicklungslösung, der Richtung der Entwicklung (horizontal, auf- oder absteigend) auf die Ergebnisse der Chromatographie und verwenden für die quantitative Molybdänbestimmung folgende günstigste Bedingungen: Man bringt 0,01 ml der etwa 10 μg Mo enthaltenden salzsauren oder NaOH-alkalischen Lösung auf Streifen Whatmanpapier Nr. 4 und entwickelt feucht oder nach dem Trocknen unter der Ultrarotlampe nach dem absteigenden Verfahren. Als Entwickler dient entweder 5% konz. Salzsäure enthaltendes Aceton oder ein Gemisch von Aceton-Chloroform-konz. Salzsäure (71 : 20 : 9). Zur Sättigung der Atmosphäre im Chromatographiergefäß dienen im ersten Falle 5% konz. Salzsäure enthaltendes 2-Butanon im 2. Falle ein Gemisch von 2-Butanon-Chloroform (1 : 1). Es wird 60 bzw. 170 min entwickelt. Man läßt 8 Chromatogramme nebeneinander laufen, davon 4 für die quantitative Bestimmung, 2 zur Sichtbarmachung der Flecken (durch Besprühen mit Oxinlösung) und zwei als Blindwerte. Das entwickelte Molybdän wird nach dem Herausschneiden entweder nach I. R. Ellis und R. V. Olson[2] bestimmt (dabei wird die Lichtabsorption des bernsteingelben Komplexes, der sich aus Molybdat und KSCN bildet, gemessen) oder schneller, wenn auch etwas weniger genau, direkt auf dem Papier nach B. S. Evans[3] mit Bleinitrat titriert. Wenn das gesamte Molybdat als Bleisalz ausgefällt ist, färbt sich der Indicator, Diphenylcarbazid, rot. Die Papierstücke werden dabei 10 min Ammoniakdämpfen ausgesetzt und das überschüssige Ammoniak mit der Infrarotlampe wieder entfernt. Dann wird das Papier mit 4,5 ml bidest. H_2O, 0,5 ml Pufferlösung [1 ml HNO_3 (D 1,2) + 14 ml destilliertes Pyridin, mit bidest. H_2O auf 100 ml aufgefüllt], 0,5 ml Indicatorlösung [2,5 ml Pyridin, 10 ml bidest. H_2O, 0,17 ml HNO_3 (D 1,2), 5 ml einer Lösung von 1,5 g Diphenylcarbazid in 100 ml Äthanol], 1,5 ml Äthanol und 0,05 ml Bleinitratlösung behandelt. Wird nun mit einer Bleinitratlösung (1 g in 1000 ml) titriert, so erhält man einen deutlichen Umschlag. G. Denk.

Die Trennung und Bestimmung von Wolfram und Molybdän mit Hilfe von Calciumchlorid beschreibt A. de Sousa[4]. Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist bereits früher veröffentlicht worden[5]. G. Denk.

Die Trennung von Molybdän und Rhenium und die Bestimmung kleiner Mengen Rhenium neben Molybdän in großem Überschuß gelang D. I. Rjabčikov und A. I.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 268—284 (1953). Freie Univ., Brüssel.

[2] Analyt. Chemistry **22**, 328 (1950); vgl. diese Z. **132**, 130 (1951).

[3] Analyst (London) **64**, 1 (1939); vgl. diese Z. **121**, 361 (1941).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 29—33 (1954). Inst. Super. Techn., Lissabon.

[5] De Sousa, A.: diese Z. **140**, 170 (1953).

Lazarev[1] in rascher und einfacher Weise mit Hilfe von Ionenaustauschern. Sowohl Rhenium als auch Molybdän zeigen in ihren Verbindungen amphoteres Verhalten. Ihre Ionen unterscheiden sich aber nicht nur hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der Größe ihrer elektrischen Ladungen, sondern auch hinsichtlich ihres Existenzbereichs in Abhängigkeit vom p_H-Wert. Das Anion MoO_2^{2-} geht in saurer Lösung leicht in das Kation MoO_2^{2+} über; dagegen bildet sich aus dem Anion ReO_4^- erst in stark saurer Lösung das Kation ReO_3^+. Die Verf. haben eine Reihe von Kationentauschern, teils russischer, teils anderer Herkunft, geprüft. Die Fähigkeit dieser Austauscher (in H-Form), Mo aus saurer Lösung festzuhalten, hängt von ihren funktionellen Gruppen ab und steigt in folgender Reihenfolge an: Austauscher SBS (russ.; $-SO_3H$-Gruppen) — Dowex 50 ($-SO_3H$) — Austauscher MSF (russ.; SO_3H und $-OH$) — Espatit 1 (CH_2SO_3H) — Wofatit S ($-COOH$) — Wofatit R (SO_3H und OH) — „Sulfokohle" ($-SO_3H$, $COOH$ und OH). Die Sulfokohle, über deren Herkunft und Herstellung im Original leider nichts erwähnt wird, ist allen anderen Austauschern weit überlegen. Unter gleichen Bedingungen wird Rhenium nur von der Sulfokohle festgehalten, und zwar um so mehr, je stärker sauer die Lösung ist. — Es wurde ferner die Möglichkeit geprüft, die beiden Metalle an Anionentauschern zu binden. Dabei wurden folgende Harze — in der OH-Form — angewandt: Austauscher TM, Austauscher MMG-1 (beide russ.), Wofatit-M, Wofatit-MD. Aus alkalischer Lösung wird weder Molybdän noch Rhenium festgehalten; dagegen wird Rhenium aus salzsaurer Lösung bei p_H 0—1 vollständig an der Säule fixiert, während Molybdän ins Filtrat geht. Anders ist das Verhalten gegen aktiviertes Aluminiumoxyd, das mit 2 *n* Salzsäure vorbehandelt ist. An diesem Austauscher wird bei p_H 1—6 nur Molybdän in Anionenform festgehalten, während Rhenium ins Filtrat geht. Auf diese Weise können durch eine Säule mit 15 g saurem Aluminiumoxyd 0,5—60 mg Mo vollständig von 0,005 bis 0,250 mg Re getrennt werden. — Zur Re-Bestimmung in Mo-Konzentraten wird empfohlen, die Lösung zuerst mit einer Geschwindigkeit von 3—5 ml/min über eine Säule mit Sulfokohle laufen zu lassen. Dabei werden Mo und Re festgehalten und Salpeter-, Selen- und Arsensäure werden durch Aufgabe von 200 ml 0,3 n Salzsäure ins Filtrat gewaschen und verworfen. Durch weiteres Waschen mit 300 ml dest. Wasser wird das gesamte Re und ein Teil des Mo (als Mo-Blau) aus der Säule eluiert. Dieser Teil des Filtrats wird mit einigen Tropfen Bromwasser oxydiert und durch eine Säule mit saurem Aluminiumoxyd filtriert, die das Mo festhält. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird dann der Re-Gehalt colorimetrisch bestimmt. W. Antoni.

Halogene. *Die Bestimmung von Halogenid mit Silbernitrat* nach dem Deadstop-Verfahren an Silberelektroden wird von M. L. Masten und K. G. Stone[2] beschrieben. Eine Probemenge, die 15—50 ml 0,1 m Silbernitratlösung äquivalent ist, wird auf 100 ml aufgefüllt; die Lösung wird mit 5 ml 2%iger Dextrinlösung versetzt und angesäuert. Unter dauerndem Rühren setzt man das Silberelektrodenpaar ein (bei anliegender Spannung von 10 mV) und titriert dann. Im Endpunkt der Titration zeigt das Galvanometer (10^{-8} A je mm Skalenteil) einen Minimalstromfluß an. In der Nähe des Äquivalenzpunkts wird langsam titriert und nach jeder Zugabe 1—2 min gewartet bis Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Insbesondere bei Titration von Halogenidgemischen wird stets bis zum deutlichen Stromanstieg titriert. Die Silberelektroden müssen nach Gebrauch mit konz. Natriumthiosulfatlösung behandelt und in Wasser aufbewahrt werden, wenn vermieden werden soll, daß sie

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR, N.S., **92**, 777—779 (1953) [Russisch]. Inst. Geochem. u. analyt. Chem. „V. I. Vernadskij", Akad. d. Wiss. UdSSR.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1076—1055 (1954). State College, East Lansing, Mich.

vor jeder Analyse mechanisch gesäubert werden müssen. – Bei Chlorid- und Bromidtitrationen wird mit 5 Tropfen konz. Salpetersäure oder besser mit 10 Tropfen Eisessig angesäuert, bei Bromid können auch 5 ml 1 m Ammoniumcarbonatlösung verwendet werden. Die neutrale Jodidlösung wird am besten mit 5 ml konz. Ammoniak, 10 Tropfen Eisessig und 5 ml 1 m Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Alle drei Halogenide nebeneinander werden am besten in der essigsauren Lösung und möglichst langsam titriert. K. Cruse.

Über ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Alkalihalogeniden mit Silbernitrat berichten G. Laustriat, Y. Volmar und M. Hasselmann[1]. Die Methode von Fajans mit Adsorptionsindicatoren liefert gute Werte, wenn die Konzentration an Halogen zwischen 0,1 und 0,01 n liegt, wird jedoch ungenau bei verdünnteren Lösungen als 0,001 n. Für solche Lösungen läßt sich der Äquivalenzpunkt ohne Indicator bestimmen durch die Änderung der Lichtstreuung beim Ausflocken der kolloidalen Lösung, die unter passenden Bedingungen im Äquivalenzpunkt eintritt. Von den größeren Teilchen wird nur noch der langwellige Anteil eines Lichtstrahles ungestreut hindurchgelassen, so daß beim Endpunkt auf dem Schirm rotes Licht erscheint. Bei der Titration von Bromid- oder Jodidlösungen mit 0,04 n $AgNO_3$-Lösung ändert sich die Farbe sehr scharf von gelb über orange nach dunkelrot bei der Koagulation, bei der Chloridtitration ist der Übergang etwas weniger scharf. Man arbeitet wie üblich in salpetersaurer Lösung. Gute Ergebnisse werden in elektrolytfreien Lösungen erhalten, deren Konzentration an Halogen nahe bei 0,001 n liegt. G. Denk.

Über die Argentometrie der Halogenide mit Hilfe von merichinoiden Oxydationsderivaten des o-Tolidins, o-Dianisidins und Benzidins als Adsorptionsindicatoren berichtet J. Hernández-Cañavate[2] im Anschluß an frühere Arbeiten[3]. Die Indicatoren sind Gemische von Eisen(III)-salz (4%ige Lösung von $NH_4 Fe[SO_4]_2 \cdot 12 H_2O$) und Amin (Lösungen von 1 g o-Tolidin, o-Dianisidin oder Benzidin in 100 ml 95 Vol.%igem Alkohol – 1 ml Eisessig). Man verwendet für jede Titration 1—10 Tropfen Fe^{III}-Lösung und 2–5 Tropfen Aminlösung (je nach Konzentration der Halogenid- bzw. Silberlösung). Für die *Chlorid*bestimmung sind alle 3 Amine gleich gut geeignet, für die *Bromid-* und *Jodid*titration ist das System Fe^{III}-o-Dianisidin vorzuziehen. Die Farbumschläge im Äquivalenzpunkt sind scharf. Die zunächst gefärbten Silberhalogenidniederschläge entfärben sich im Allgemeinen im Äquivalenzpunkt, die Lösung schlägt bei o-Tolidin und Benzidin von Hellgelb nach intensiv Kanariengelb, bei o-Dianisidin von Farblos oder schwach Rosa nach intensivem Rot um. Titrierbar sind 0,1—0,002 n Chlorid-, 0,1—0,001 n Bromid- und 0,1 bis 0,0001 n Jodidlösungen. Alle Titrationen erfolgen in salpetersaurer Lösung. Dabei darf die HNO_3-Konzentration gewisse Grenzen (abhängig von der Art des Halogens und seiner Konzentration) nicht überschreiten. Für Chlorid (0,1 bzw. 0,002 n) soll die Lösung 0,5 n bzw. 0,1 n salpetersauer sein, für Bromid (0,1 n bzw. 0,001 n) 3 n bzw. 1 n salpetersauer, für Jodid (0,1 n bzw. 0,001 n) 0,5 n bzw. 0,2 n salpetersauer. – *Die Bestimmung von Silber* kann mit Bromid- oder Jodidlösung (nicht mit Chloridlösung) durchgeführt werden. Für die Titration mit Bromid eignet sich jeder Indicator, für die Titration mit Jodid ist o-Dianisidin-Fe^{III}-Salz am besten geeignet. Mit Bromidlösungen kann man 0,1—0,001 n Ag^+-Lösungen, mit Jodidlösungen 0,1—0,0002 n Ag^+-Lösungen scharf titrieren. Auch hier arbeitet man in salpetersaurer Lösung, deren Konzentration größer sein kann als bei der umgekehrten Halogenidtitration. Alle Analysenresultate sind auf einige Zehntel Prozente genau. H. Freytag.

[1] Ann. pharmac. franç. **12**, 161—171 (1954).
[2] Inform. Quím. analít. **8**, 1—10 (1954). Inst. Alonso Barba, Murcia (Spanien).
[3] Vgl. diese Z. **143**, 124 (1954).

Brillantgelb ist nach den Beobachtungen von J. Bognár und J. Vereskői[1] *bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid als Adsorptionsindicator* gut verwendbar. Als Säure-Basenindicator erfolgt der Farbenwechsel von Gelb in Orangerot bei p_H 7,4—8,6. Silber-Ionen erzeugen mit dem sauren Farbstoff einen orangeroten, mit dem alkalischen einen violetten Niederschlag. 5—6 Tropfen der 0,5%igen Lösung des Farbstoffsalzes wirken solstabilisierend, so daß selbst in 0,1 n Lösungen kein Niederschlag ausfällt. Bei der *Bromidbestimmung* in saurer Lösung ($p_H < 2$) schlägt die Farbe von Gelb in Orangerot, in neutraler Lösung von Gelb in Violett um. Selbst in sehr verdünnten (0,0005 n) Lösungen erfolgt der Farbwechsel durch einen Tropfen Maßlösung. — *Jodid* kann in neutraler (gelb-orangerot) oder schwach (höchstens 0,1 n) ammoniakalischer Lösung titriert werden (gelb-violett). Bei der Titration von *Chlorid* erfolgt der Farbenwechsel schon vor dem Äquivalenzpunkt; wird jedoch die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol oder Aceton versetzt, so ist der Endpunkt richtig. Der Farbenwechsel ist in saurer Lösung hier nicht so auffallend wie bei der Bromidtitration und schon geringe Mengen von Fremdsalzen verursachen das Versagen des Indicators. — *Rhodanid* kann ebenso titriert werden wie Bromid. Versuche, Silberlösungen in dieser Weise zu titrieren, blieben erfolglos, die Bestimmung ist aber durchführbar, wenn die mit Bromidüberschuß versetzte Lösung mit Silbernitrat austitriert wird. Chrysophenin G, das äthylierte Derivat von Brillantgelb zeigt keine Indicatoreigenschaft.

Die Genauigkeit der mercurimetrischen Titration von Chlorid, Bromid und Cyanid wurde von L. Erdey und É. Bányai[2] dadurch erhöht, daß als *Indicator Jodat* verwendet wird. $Hg(JO_3)_2$ ist in Gegenwart von Chlorid in schwach saurer oder neutraler Lösung löslich, wenn aber die Chlor-Ionen in Form von kaum dissoziierten $HgCl_2$ gebunden sind, zeigt weiße Opalescenz [Ausscheiden von $Hg(JO_3)_2$] den Endpunkt an. Das Sichtbarwerden der Ausscheidung erfordert einen Maßlösungsüberschuß, es entsteht also ein Indicatorfehler, wie ihn schon E. Votoček[3] bei Anwendung von Nitroprussidnatrium als Indicator und auch Andere beobachteten. Ursache des Mehrverbrauchs ist nach Erdey und Bányai übermäßige Acidität der Maßlösung und Komplexbildung der Hg^{2+}-Ionen mit $HgCl_2$, auch muß die Konzentration des Indicators richtig gewählt werden, um das Löslichkeitsprodukt von $Hg(JO_3)_2$ beim Endpunkt zu überschreiten. Die Löslichkeit des $Hg(JO_3)_2$ kann auch durch Alkoholzusatz vermindert werden, so daß die Ergebnisse der Chloridbestimmung mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung in 100 ml 30% Alkohol enthaltender Lösung ohne Korrektur auf 0,3% genau sind. Um die nötige Acidität zu erreichen, wird die Maßlösung aus HgO durch Auflösen in soviel HNO_3 bereitet, daß der Gehalt an freier Säure etwa 1 g/Liter beträgt. Ferner ist die Versuchslösung gegen Phenolphthalein mit n NaOH oder HNO_3 zu neutralisieren, dann noch mit 3—5 ml 0,1 n HNO_3 zu versetzen. In diesem Falle entspricht der Säuregehalt in 100 ml Endvolumen der titrierten Lösung ungefähr 30 ml 0,1 n HNO_3. Titriert wird bei Raumtemperatur; warme Lösungen müssen abgekühlt werden, da höhere Temperatur das Erscheinen der Opalescenz verzögert. Als Indicator wird eine gesättigte, 7,5%ige Lösung von KJO_3 benützt, von der 3—5 ml auf 100 ml Endvolumen verwendet werden. Wenn die Lösung nur 20 Vol% Alkohol enthält, beträgt der Fehler + 1%. Subtrahiert man aber vom verbrauchten Maßlösungsvolumen (A) den Korrektionswert $-(0{,}006\,A + 0{,}12)$ so sind die Ergebnisse genau. Titriert kann auch ohne Alkoholzusatz in wäßriger Lösung werden, dann ist der Korrektionswert $-(0{,}016\,A + 0{,}20)$. Barium-, Blei-,

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 197—199 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Miskolc (Ungarn).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 437—458 (1953). Techn. Univ., Budapest.

[3] Chemiker-Ztg. **42**, 257, 271, 317 (1918); vgl. diese Z. **60**, 417 (1921).

Wismut-, Antimon-, Eisen- und Arsenit-Ionen stören, ihr Einfluß kann durch Fällen oder Maskieren behoben werden. Mit 0,01 n Maßlösung in 20 Vol% Alkohol enthaltender Lösung kann immerhin noch eine Genauigkeit von 2% erreicht werden. Der Faktor der Maßlösung muß aber unter gleichen Umständen mit 0,01 n KCl ermittelt werden und das Endvolumen soll höchstens 50 ml sein. Ebenso kann Bromid und Cyanid bestimmt werden. J. Plank.

Die maßanalytische Chloridbestimmung mit Quecksilber(II)-nitratlösungen unter Verwendung von *Diphenylcarbazon* als Indicator hat J. Ungar[1] untersucht. Man titriert die auf p_H 2,7—8,6 gebrachte chloridhaltige Lösung mit 0,005—1 n Quecksilber(II)-nitratlösung, die durch Verdünnen einer etwa 3 g Quecksilber(II)-nitrat und 20 ml 2 n Salpetersäure im Liter enthaltenden Lösung hergestellt werden. Die Lösungen werden nach der in Rede stehenden Methode auf NaCl eingestellt. Als Indicator wird eine 0,1%ige Lösung von Diphenylcarbazon in Methylalkohol oder besser in Isopropylalkohol verwendet. Diphenylcarbazid hat sich als Indicator nicht bewährt. Zu 25 ml der Probelösung gibt man 1 ml der Indicatorlösung und titriert auf eine purpurne Blaufärbung, die beim Umschütteln nicht verschwindet. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 0,5%. Es stören nicht die Ionen der Alkalien und Erdalkalien, Mg^{++}, Al^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, F^-, SO_4^{--}, NO_3^- und CH_3COO^-. Pb^{++} stört ab einer Konzentration von 20 g/l, Fe^{+++} ab 10 g/l, Cr^{3} ab 5 g/l, Co^{++} ab 2,5 g/l, Cu^{++} ab 1 g/l, PO_4^{3-} ab 0,1 g/l und Ni^{++}, Br^-, J^-, SO_3^{--}, freies SO_2, CrO_4^{--} ab 1 mg je Liter. Für die Bestimmung von Cl^--Mengen von 0—1 mg/l eignet sich ein *colorimetrisches Verfahren*. Man gibt zu 50 ml der Untersuchungslösung 1 ml-Mengen einer 0,002 n Quecksilber(II)-nitratlösung, die 0,004 n salpetersauer ist, und 7 Tr. der 0,1%igen Diphenylcarbazonlösung in Methanol. Nach 5 min mißt man in 10 cm-Zellen mit einem Grünfilter Nr. 605 den Hg^{++}-Überschuß.

J. Ungar[2] hat seine *mercurimetrische Bestimmungsmethode von Chloriden*[1] auch auf die *Wasseranalyse* angewendet. Hierzu bereitet man die Quecksilber(II)-nitratlösung in 9 n Salpetersäure. Bei Verwendung von 100 ml des zu untersuchenden Wassers und 5 ml 0,1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonindicatorlösung[3] erhält man dann genaue Resultate.

Nach E. G. Hill[4] läßt sich die *mercurimetrische Chloridbestimmungsmethode* nach J. Ungar[1] mit Quecksilber(II)-nitratlösungen nicht im ganzen p_H-Bereich von 2,7—8,6 durchführen, wenn man verdünntere Lösungen als 0,01 n verwendet. Man arbeitet daher am besten in gepufferter Lösung beim p_H-Wert 4—6 bzw. oberhalb 7,5 mit den Pufferlösungen nach Thiel, Schulz und Koch[5] und mit 1 ml frisch bereiteter, 0,1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung als Indicator. K. Brodersen.

Eine neue elektrometrische Methode zur Chloridbestimmung, die als Dead stop-Endpunktstitration unter Verwendung von Elektroden zweiter Ordnung als Oxydationsreduktionselektroden aufgefaßt werden kann, beschreibt S. Samson[6]. Zwei

[1] Chem. and Ind. **1954**, 453—454. Polytechnic, 309 Regent Street, London W 1.

[2] Chem. and Ind. **1954**, 787.

[3] Clarke, F. E.: Analyt. Chemistry **22**, 1458 (1950); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/1952).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 852—853. Minist. Agric., Fish., Liverpool (England).

[5] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 150 (1934).

[6] Nature (London) **172**, 1042 (1953). Inst. Soil Res., T.N.O. Groningen (Holland).

elektrolytisch mit Silberchlorid belegte Silberelektroden tauchen in die zu titrierende Chloridlösung ein. Man legt eine geringe Potentialdifferenz von etwa 100 mV an die Elektroden an, läßt $AgNO_3$-Lösung zufließen und mißt nach jedem Zusatz den Strom mit einem empfindlichen Galvanometer. Vor dem Äquivalenzpunkt, solange also die Chloridkonzentration in der Lösung größer ist als die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid, solange fließt ein Strom als Folge der Kathodenreaktion $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$ und der Anodenreaktion $Ag - Cl^- \rightarrow AgCl + e$. Mit der während der Titration abnehmenden Cl^--Konzentration sinkt die Stromstärke, bis beim Endpunkt ein sehr scharf ausgeprägter Minimalwert erreicht ist. Der erste Überschuß an Silber-Ionen verursacht einen Strom anderen Ursprungs (Kathode $Ag^+ + e \rightarrow Ag$; Anode $Ag \rightarrow Ag^+ + e$). Der Endpunkt kann ohne jede graphische Aufzeichnung sicher erkannt werden. Die Methode ist rascher und sicherer als die potentiometrische und unmittelbar anwendbar auf wäßrige Abkochungen *pflanzlichen Materials.* H. Freytag.

Die argentometrische Bestimmung von Chlorid mittels Eosin als Indicator versuchten J. Bognár und J. Veresköi[1] auf Grund der Erfahrungen mit dem Adsorptionsindicator Brillantgelb, wo Zusatz von Alkohol oder Aceton zum Farbumschlag beim Äquivalenzpunkt nötig ist. Sie folgerten daraus, daß im Medium von kleinerer Dielektrizitätskonstante die Adsorption des Farbstoffanions und die Dissoziation der schwachen Indicatorsäure zurückgedrängt und die Adsorption des Chlorids vergrößert wird. Versuche in neutralen Lösungen zeigten auch nach Zugabe von gleichem Volumen Alkohol keinen befriedigenden Endpunkt, wenn aber die Lösung mit Essigsäure angesauert wurde, konnte der Endpunkt, besonders in 0,01 n-Konzentration genau erfaßt werden. Andere Alkohole gaben keine besseren Erfolge, aber Dioxan, im Verhältnis 1 : 1 zu der wäßrigen Lösung gegeben, bewährte sich ausgezeichnet. Weniger Dioxan genügt nicht, mehr ist überflüssig. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Brauchbarkeit eines Adsorptionsindicators hauptsächlich von der Dissoziationskonstante, dem Löslichkeitsprodukt seines farbigen Niederschlages und dem Adsorptionsvermögen seines Anions abhängig ist. Diese Faktoren können durch Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums geändert werden. J. Plank.

Zur Mikrobestimmung von Chlor-Ionen haben R. Belcher und R. Goulden[2] vergleichende Untersuchungen nach den Methoden von R. Grangaud[3] und K. Avaliani[4] angestellt. Das Prinzip dieser Methoden beruht auf der Umsetzung der Chloridlösung mit festem, zugesetztem $AgJO_3$[2] bzw. $Hg_2(JO_3)_2$[3]. Außerdem wurde die Umsetzung mit $Hg(JO_3)_2$ geprüft. Dabei treten folgende Umsetzungen ein: $[2]NaCl + [2]AgJO_3[Hg_2(JO_3)_2] \rightarrow NaJO_3 + [2]AgCl(Hg_2Cl_2)$ bzw. $Hg(JO_3)_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaJO_3 + HgCl_2$. Diese Umsetzungen verlaufen wegen der Löslichkeitsverhältnisse bzw. der geringen Dissoziation von $HgCl_2$ praktisch vollständig. Im Filtrat titriert man die den Cl^--Ionen äquivalente Menge JO_3^- in bekannter Weise nach Umsetzung mit KJ mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Dabei ergibt sich natürlich ein sechsfacher Titer. Die Genauigkeit der Bestimmungen liegt für alle 3 untersuchten Reagenzien [$AgJO_3$, $Hg_2(JO_3)_2$ und $Hg(JO_3)_2$] und 0,7—3,5 mg anwesendes Cl^- bei 0 bis $\pm 2\%$. Die Löslichkeitsprodukte der Reagenzien wurden neu bestimmt zu: $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ für $AgJO_3$, $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ für $Hg_2(JO_3)_2$, $2{,}1 \cdot 10^{-12}$ für $Hg(JO_3)_2$. $Hg(JO_3)_2$ gibt

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 199—201 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.-fass.). Techn. Univ., Miskolc (Ungarn).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 290—297. Univ. Birmingham (England).

[3] Bull. Soc. chim. France **10**, 236 (1943); vgl. auch Grodsky, J., Analyt. Chemistry **21**, 1551 (1949); vgl. diese Z. **132**, 304 (1951).

[4] Zavodskaja laborat. (Betriebslab.) **12**, 179 (1946); vgl. diese Z. **130**, 80 (1949/50).

in neutraler Lösung etwas genauere Werte als die beiden anderen Reagenzien, ist aber in saurer Lösung nicht verwendbar. – *Ausführung.* In einen 50 ml-Meßkolben gibt man einen genau bekannten Teil (1—5 ml) der 0,02 n Cl⁻-Lösung, fügt 1 ml 1 n Salpetersäure zu und verdünnt mit Wasser, bis die Chlorkonzentration 0,003 n ist. Nach dem Zufügen von 70—100 mg Reagens (festes gepulvertes $AgJO_3$ bzw. Hg^{I}- oder Hg^{II}-Jodat) schüttelt man 3 min, spült die Meßkolbenwand innen mit 1 ml verdünntem Alkohol (2 : 1) ab und filtriert in ein 150 ml-Gefäß durch ein Pregl-Filter mit 2 mm Asbestplatte mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min. Nun spült man alles mit verdünntem Alkohol nach, fügt 10 ml 1 n Schwefelsäure und 0,2 g KJ zu und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung unter Verwendung von 5 Tropfen 1%iger Stärkesuspension. Die Geschwindigkeit der Titration am Äquivalenzpunkt soll 1 Tropfen in 10—15 sec nicht überschreiten. K. Brodersen.

Um Mikromengen Bromid (0—5 μg Br/5 ml) *neben Chlorid zu bestimmen*, oxydieren G. Hunter und A. A. Goldspink[1] das Bromid in gepufferter Lösung mit Hypochlorit zu Bromat und setzen dieses mit einem Überschuß von Bromid zu Brom um. Das Brom reagiert in saurer Lösung mit Rosanilin zum roten Tetrabromrosanilin, welches colorimetrisch gemessen wird. Nur sehr große Mengen Chlorid, Chlorat (6000—8000 Äquiv.) und Jodat (200 Äquiv.) stören. – *Ausführung.* Zu 1 ml einer Pufferlösung mit dem p_H-Wert 6,35, erhalten aus 10 Volumteilen einer 40%igen Lösung von $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, 7 Volumteilen 2 n Kalilauge und 5 Volumteilen Wasser, gibt man die Probelösung und verdünnt auf 4,5 ml. Dann versetzt man mit 0,25 ml einer n Natriumhypochloritlösung in 0,1 n Natronlauge (hergestellt aus Chlor und Natronlauge) stellt die Mischung 10 min in ein siedendes Wasserbad, zerstört mit 0,25 ml einer 50%igen Natriumformiatlösung den Überschuß an Hypochlorit und läßt weiter 5 min im Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wird das verdampfte Wasser ergänzt. Zur colorimetrischen Messung gibt man nacheinander zusammen: 0,1 ml einer Lösung mit 0,15 g KBr und 3 g Ammoniummolybdat in 100 ml, für je 1 μg Brom 0,1 ml Rosanilinlösung (6 mg Rosanilin in 100 ml 2 n Schwefelsäure), 0,4 ml 14 n H_2SO_4 und 1 ml der oben dargestellten Analysenlösung. Das Volumen muß nun 2 ml betragen und wird notfalls mit Wasser auf diesen Betrag ergänzt. Nach 3 min fügt man 2 ml tertiäres Butanol zu, welches 5 Vol. % Äthanol enthält, ferner 1 ml 14 n Schwefelsäure und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 570 mμ. G. Denk.

Die Bestimmung von Brom in Flüssigkeiten durch Röntgenstrahlenfluorescenzspektroskopie beschreiben G. T. Kokotailo und G. F. Damon[2]. Das Verfahren ist speziell geeignet für die Petroleumchemie. Eine Fluorescenzanalyseneinheit der North American Phillips, bestehend aus Röntgenröhre, Küvette für die Flüssigkeiten, Kollimator, Bergkristallanalysator, Spalt und Geigerzähler wird dabei verwendet. Die durch die Röntgenstrahlung erzeugte Fluorescenzstrahlung, die für Brom erheblich stärker ist als für andere in Kohlenwasserstoffen vorkommenden Elemente, wird gemessen unter Verwendung von Selen als innerem Standard. Mit Hilfe von Eichkurven ist es so möglich, innerhalb von 15 min 0,01—0,4% Brom mit 0,01% absolutem Fehler zu bestimmen. J. Eisenbrand.

Für die argentometrische Titration von Jodid benutzen G. Mannelli und M. L. Rossi[3] als neuen Adsorptionsindicator das Natriumsalz der 1-Oxynaphthyl-8-azo-5′-(p-toluylamino)-naphthyl-3,6,4′-trisulfonsäure („Blausulfonsäure B"). Der Indi-

[1] Analyst (London) **79**, 467—475 (1954). Stoke Mandeville Hospital Aylesbury, Bucks (England).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1185—1187 (1953). Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N.J.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 44—48 (1953). Univ. Florenz (Italien).

cator zeigt während der schrittweisen Ausfällung von AgJ eine blaugrüne Färbung und schlägt am Äquivalenzpunkt in Apfelgrün um. Die Farbe des Indicators in Abwesenheit von AgJ ist abhängig vom p_H-Wert; sie ist blau bis p_H 3, violettblau für p_H 3—4, intensiv violett für p_H 4—10, oberhalb von 11 wird sie erst fliederfarben, dann rot. Ungeachtet dessen, bei welchem p_H-Wert man titriert, ist die Umschlagsfarbe grün. Titrationen von 0,01 n Jodidlösungen mit Ag^+, die in 0,1—1 n salpetersauren, 0,1 n phosphorsauren, n ammoniakalischen und 0,1 n NaOH-Lösungen durchgeführt wurden, erzielen gute Ergebnisse. — Der Indicator kann auch als Neutralisationsindicator für p_H 11—12 dienen. Für dieses Bereich wurden die spektrophotometrischen Kurven aufgenommen, die einen charakteristischen isosbestischen Punkt bei 520 mμ zeigen. Barbara Grüttner.

Die Bestimmung von Jodid durch Polarisationstitration (Namengebung nach K. Cruse[1]) in Gegenwart von Chlorid ist in salzsaurer Lösung mit eingestellter Jodatlösung mit der guten Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ möglich, berichtet K. G. Stone[2]. Enthält die Lösung jedoch Bromid, dann werden zu hohe Werte gefunden, wie auch schon Kolthoff festgestellt hat[3]. Durch Zugabe von Chloroform kann diese Störung beseitigt werden. — *Ausführung.* Zu 100 ml der zu titrierenden Lösung gibt man 10 ml Chloroform und 10 ml 3 m Salzsäure. Mit einem magnetischen Rührer wird stark gerührt, damit das gebildete Jod während der Titration vom Chloroform extrahiert wird. Nach dem Einsetzen der Platinelektroden gibt man eine Spannung von 25 mV bei Abwesenheit von Bromid bzw. 15 mV bei Anwesenheit von Bromid an die Elektroden und titriert nun mit 0,1 oder 0,01 n Kaliumjodatlösung. Im Galvanometer zeigt sich zunächst ein Ansteigen des Stromflusses, am Endpunkt ein scharfes Abfallen und anschließendes weiteres Ansteigen. Deshalb muß die Maßlösung besonders am Endpunkt nur tropfenweise zugefügt werden. Das Äquivalentgewicht des KJO_3 für diese Titration ist das Molekulargewicht. K. Brodersen.

Amperometrische und polarographische Jodidbestimmung. I. M. Kolthoff und J. Jordan[4] haben festgestellt, daß die polarographische Bestimmung von Jodid an der rotierenden Platinelektrode, die früher in 0,1 m Überchlorsäurelösung beschrieben wurde[5], besser in 1 m Schwefelsäure gelingt (Fehler 1% statt bisher 2%, Diffusionsstrommessung bei $-0{,}65$ V statt bisher $+0{,}70$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode bei 25° C) und daß die Analyse sogar in 10^{-7}m Lösung noch möglich ist, wenn an einer aufs 10fache vergrößerten Elektrodenoberfläche analysiert wird. Bromid stört bis zu einer Konzentration von 2 m nicht. Zur Beseitigung von durch Komplexbildung störendem Chlorid muß die Lösung 0,01 m an Kaliumcyanid gehalten werden. Werden der Lösung dann noch 20% Aceton zugesetzt, so ist der auch dann noch konzentrationsproportionale Diffusionsstrom bei $+0{,}65$ V (bei Berücksichtigung des Grundstroms) um 16—17% größer[6]. Kathodische Stufen treten in diesen Lösungen nicht auf. — Da Jodat keine kathodische Stufe liefert, läßt sich Jodid in der gleichen Lösung auch mit Jodatlösung amperometrieren, weil die Höhe der anodischen Jodidstufe bei $+0{,}65$ V dann linear mit dem Zusatz an Jodat auf den Wert Null absinkt. Bromid und Chlorid stören hierbei überhaupt nicht. Mit Permanganatlösung als Oxydationsmittel steigt die Stufenhöhe (bei

[1] Angew. Chem. **65**, 232 (1953); vgl. diese Z. **143**, 361 (1954).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 396—397 (1954). State Coll., East Lansing, Mich. (USA).

[3] Kolthoff, I. M.: Recueil trav. chim. Pays-Bas **39**, 208 (1920).

[4] Analyst. Chemistry **25**, 1833—1837 (1953) Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

[5] Kolthoff, I. M., and J. Jordan: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1571 (1953).

[6] Ein ähnlicher Effekt wird bei der Permanganat- und Cer(IV)-Reduktion beobachtet.

Gegenwart von 0,01 m KCN und 0,5 m KBr) nach Durchschreiten des Äquivalenzpunkts wieder an, allerdings nicht proportional dem Überschuß. Cer(IV)-lösung ist wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit mit Bromid ungeeignet. Ist kein Bromid zugegen, so kann Jodid neben nicht zu viel Chlorid in KCN-haltiger Lösung mit beiden Oxydationsmitteln bei 0,2 V amperometriert werden (Reduktion des Oxydationsmittelüberschußes). — Bei der Amperometrie wird der Stromkreis zweckmäßig nur zum Zeitpunkt der jeweiligen Messung geschlossen. Die rotierende Elektrode (4 bzw. 35 mm langer, 0,5 mm dicker Platindraht) wird in 10 m Salpetersäure aufbewahrt und kurz vor dem Messen abgespült. Zur Einstellung eines reproduzierbaren Diffusionsstroms zu Beginn einer Titration müssen 2—3 min abgewartet werden, dann sprechen die Elektroden im weiteren Verlauf der Titrationen prompt an. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 0,2% für 10^{-3} bis 10^{-5} m Lösungen. Auch 10^{-6} bis 10^{-7} m Lösungen können mit einem Fehler von nur 1 bis 5% amperometriert werden. — Eine direkte Jodidbestimmung ist auch möglich, wenn die 0,02 m schwefelsaure Probelösung mit Chlorwasser bis zur Gelbfärbung oxydiert, 3 min gekocht, abgekühlt, dann 30 min mit Stickstoff behandelt wird und schließlich nach Zugabe von Schwefelsäure bis zum Gehalt 1 m mit Kaliumjodidlösung titriert wird, oder wenn Jod durch überschüssiges Jodkalium freigemacht und mit Thiosulfatlösung amperometriert wird. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Jod-Ionen neben Brom-Ionen oxydiert L. Szekeres[1] mit Chlor in saurer Lösung (Natriumhypochlorit + Salzsäure), gibt sodann festes $NaHCO_3$ hinzu und erreicht dadurch, daß das anfänglich gebildete Brom in Hypobromit übergeht, während das aus dem Jodid entstandene Jodat erhalten bleibt. Überschüssiges Hypochlorit und das Hypobromit können mit Harnstoff, Natriumformiat oder Alkohol in der alkalischen Lösung zu den entsprechenden Halogeniden reduziert werden und stören dann nicht mehr die anschließende jodometrische Titration des Jodats. — *Ausführung.* 10 ml der 0,1—0,01 n Bromid-Jodidlösung werden mit 15—20 ml Wasser, 30—40 ml 0,25 n NaClO-Lösung und 3—4 ml 10 n Salzsäure versetzt, sodann werden vorsichtig 5—6 g festes $NaHCO_3$ zugegeben und anschließend wird 10—15 min. auf dem Wasserbad mit 20 ml 2%iger Harnstofflösung oder 10 ml Alkohol erwärmt. Bei Verwendung von Natriumformiat als Reduktionsmittel läßt man die mit 60 ml 0,2 n HCOONa-Lösung versetzte Flüssigkeit 30—60 min bei Raumtemperatur stehen. Schließlich setzt man 50 ml Wasser, 12—15 ml konz. Salzsäure und 1 g KJ zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. — Selbst große Mengen an Chlorid und Bromid stören nicht.
J. Plank.

Die Mikrobestimmung von Jodid mit Hilfe der katalysierten Reduktion von Cer(IV)-durch Arsen(III)-Ionen führt man nach B. Rogina und M. Dubravčić[2] durch, indem man die Reaktion nach bestimmter Zeit durch Zugabe von Eisen(II)-salz unterbricht und das gebildete Eisen(III)-salz mißt. *Durchführung.* Man versetzt 8 ml Lösung, die 0,1—1,0 μg J^- enthalten, bei 20 ± 0,2° C (Wasserbad) in der Küvette mit 0,5 ml 0,1 n arseniger Säure in 0,01 n Schwefelsäure und 0,5 ml 60%iger Schwefelsäure, läßt nach guter Durchmischung zur Temperatureinstellung im Wasserbad stehen und fügt ohne Temperaturveränderung nach 20 min 1 ml 0,02 n Ammoniumcer(IV)-sulfatlösung in 1,6 n Schwefelsäure hinzu. Nach 8 min ± 5 sec versetzt man mit 1 ml 1,5%iger Lösung von $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ in 0,6%iger Schwefelsäure, mischt gut durch, fügt 1 ml 4%ige wäßrige Kaliumthiocyanatlösung zu und photometriert mit dem Grünfilter S 50 (Pulfrich-Photometer).

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **60**, 165—168 (1954) [Ungarisch]. Univ. Budapest.
[2] Analyst (London) **78**, 594—599 (1953). Zentrales Hygieneinstitut, Zagreb, Jugoslawien.

Etwaiger Eisen(III)-gehalt der Eisen(II)-lösung ist in Rechnung zu stellen. — Bei Anwesenheit von 0,10—0,01 μg J arbeitet man bei 30 ± 0,2° C, wartet nach Zugabe der Cer(IV)-salzlösung 20 min ± 5 sec und verfährt im übrigen wie oben. Bei Gehalten von 0,01—0,10% J erhält man eine Genauigkeit von ± 0,002 μg.

H. Kurtenacker.

Um die drei Halogene Chlor, Brom und Jod voneinander zu trennen, verwenden E. und M. Kahane[1] die von F. Martin[2] angegebene Oxydation von Brom mit Salpetersäure. Die Methode ist zwar sehr einfach, genauere Untersuchungen zeigen aber, daß richtige Werte oft nur durch Fehlerkompensationen erhalten werden. Verf. legen die genauen Bedingungen fest, unter denen reproduzierbare Werte erhalten werden. Mit dem Brom wird immer etwas Chlor mitoxydiert. Dieses wird aber quantitativ in vorgelegter 6,6 n Salpetersäure absorbiert, während Brom durchgeht und in einer Na_2SO_3-Vorlage aufgefangen wird. Jod wird vor dem Brom mit Nitrit-Essigsäure freigesetzt und in Alkalilauge absorbiert. Das modifizierte Verfahren ist für alle Mischungsverhältnisse geeignet mit Mengen zwischen 1000 Cl, 1000 Br, 100 J und 1 Cl, 1 Br und 1 J. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Analysenlösung gibt man 1 ml 30%ige $NaNO_2$-Lösung und 1 ml Eisessig. Das Reaktionsgefäß ist mit 6 Vorlagen verbunden. In den 4 ersten befinden sich je 10 ml 6,6 n Salpetersäure, in der fünften 10 ml 10%ige Na_2SO_3-Lösung und in der sechsten schließlich 10 ml 10%ige Natronlauge. Durch die Apparatur wird ein Luftstrom geleitet. Nach 30—45 min sind alle Vorlagen farblos, das Jod befindet sich quantitativ in der Natronlauge, da es von der Sulfitlösung nicht absorbiert wird. Nun gibt man in das Reaktionsgefäß 1 ml 30%ige $NaNO_2$-Lösung und 8 ml 6,6 n HNO_3. Nach 30 bis 45 min ist das gesamte Brom in der Sulfitvorlage. In den vereinigten salpetersauren Lösungen aus den Waschflaschen und dem Zersetzungsgefäß wird Chlor, in der Sulfitlösung Brom und in der alkalischen Lösung Jod bestimmt.

Die Trennung, Identifizierung und Bestimmung von Halogensauerstoffsalzen durch die aufsteigende Papierchromatographie wird von Y. Servigne[3] untersucht. — Für Gemische von Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten dient als Lösungsmittel eine Mischung aus 75 ml Isopropylalkohol und 25 ml Wasser. Nach 16 Std wird das Papier (Arches 302) mit einer Lösung von Diphenylamin in konz. Phosphorsäure besprüht, wodurch die Flecken von Bromat und Jodat blaugrün erscheinen, während mit Diphenylamin, gelöst in konz. Salzsäure, Chlorat indigoblau wird. Als R_f-Werte wurden gefunden: $KClO_3$ 0,68; $KBrO_3$ 0,47—0,49 und KJO_3 0,20—0,21. Es war möglich, noch 3,5 μg eines Salzes neben 91 μg der beiden anderen zu erkennen. — Mit $NaJO_4$ entstehen zwei Flecke, entsprechend den R_f-Werten 0,28 und 0,21. Da letzterer mit dem des Jodats übereinstimmt, ist es wahrscheinlich, daß durch die Cellulose eine Reduktion des Perjodates stattfindet. Dagegen lieferte NaH_3JO_6 nur den einen R_f-Wert 0,28. — Für Gemische aus $NaClO_2$, $NaClO_3$, NaOCl und NaCl werden als R_f-Werte gefunden: 0,63—0,68 für Chlorat, 0,50—0,55 für Chlorit und Hypochlorit, die durch die eindimensionale Chromotographie nicht getrennt werden können und 0,46 für NaCl; letzteres wurde sichtbar gemacht durch eine 1%ige $AgNO_3$-Lösung und Besprühen mit 1%iger K_2CrO_4-Lösung.

Zur Bestimmung von Chlorat und Perchlorat nebeneinander benutzt G. P. Haight jr.[4] die Reduktion zu Chlorid mit amalgamiertem Zink oder Zinn(II)-salz, wobei

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 1244—1246 (1953); Bull. Soc. chim. France **1954**, 396—400.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 653 (1951); vgl. diese Z. **136**, 219 (1952).

[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **239**, 272—274 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 642—643 (1953). Univ. Washington (USA).

Perchlorat nur bei Gegenwart eines Katalysators (Molybdat) reduziert wird. — *Ausführung.* 1. *Reduktion mit amalgamiertem Zink.* Liegt Chlorat allein vor, dann löst man etwa 1 Millimol davon in 25—50 ml 4 n Schwefelsäure und gibt 5—10 ml 0,1 n Natriummolybdatlösung zu. Die Reduktion kann man im JONES-Reduktor oder einfach durch Schütteln mit dem amalgamierten Zink durchführen. Nachdem man die durch dreiwertiges Molybdän grün gefärbte Lösung wieder mit Permanganat entfärbt hat, kann man das Chlorid entweder gravimetrisch oder titrimetrisch mit Silbernitratlösung bestimmen. Enthält das Chlorat von vornherein Chlorid, so muß diese Menge natürlich berücksichtigt werden. — Wenn Chlorat und Perchlorat nebeneinander bestimmt werden sollen, wird zunächst die schwefelsaure Lösung 15—20 min ohne Molybdat mit Zinkamalgam gekocht, wobei das Chlorat quantitativ zu Chlorid reduziert wird und als solches bestimmt werden kann. Um das Perchlorat zu erfassen, gibt man in einer besonderen Probe Molybdat zu und kocht ebenfalls mit Zinkamalgam, bis die Lösung grün ist, was meist nach 15—30 min eintritt. Die Reduktion zu grünem Mo^{III} findet erst statt, wenn das gesamte Perchlorat reduziert ist. Da sich beim Kochen etwas Chlor verflüchtigt, muß man entweder mit einem Korrekturfaktor arbeiten, oder am Rückflußkühler kochen, oder ein Absorptionsgefäß für das Chlor anbringen. Bei der anschließenden Chloridbestimmung muß man die in besonderen Proben ermittelten Werte für ursprünglich noch vorhandenes Chlorid und Chlorat in Abzug bringen. Die Analyse wird durch Chrom und Vanadium gestört. — 2. *Reduktion mit Zinn(II)-salz.* Ist Chlorat allein zu bestimmen, so löst man die Einwaage in 25—50 ml 6 n Schwefelsäure, gibt 5—10 ml 0,1 n Molybdatlösung und einen doppelten Überschuß an Zinn(II)-chlorid- oder -sulfatlösung bekannten Gehalts zu und titriert den Überschuß an Sn^{++} mit Permanganatlösung zurück. Zur Darstellung der Zinn(II)-salzlösung wird Zinnchlorid oder -sulfat in 1 n Schwefelsäure gelöst und 20 min luftfreier Stickstoff hindurchgeleitet. Die Lösung muß täglich gegen Permanganat eingestellt werden. Sollen Chlorat und Perchlorat nebeneinander bestimmt werden, so wird zunächst ohne Molybdat nach Zusatz der Zinn(II)-salzlösung 1—5 min unter Stickstoff gekocht, nach dem Abkühlen mit Kaliumpermanganatlösung titriert und dabei das Chlorat erfaßt. Der Gehalt an Chlorid-Ionen soll klein sein, da bei Temperatur über 50° C das Perchlorat etwas durch $SnCl_2$ allein reduziert wird. Zur Ermittlung des Perchlorats wird in einer besonderen Probe nach Zusatz von Molybdat 15—30 min unter Stickstoff gekocht und das nicht verbrauchte Sn^{++} mit Permanganatlösung zurücktitriert, wobei man den Chloratgehalt berücksichtigen muß. — Die Reduktionsmethode mit Zinkamalgam ist der mit Sn(II)-Ionen vorzuziehen. G. DENK.

Die maßanalytische Perchloratbestimmung nach KNECHT und HIBBERT durch Reduktion mit Titan(III)-chloridlösung und Rücktitration mit Ammoniumeisen-(III)-sulfat hat D. C. EAGLES[1] dadurch verbessert, daß er zur Rücktitration Ammoniumcer(IV)-sulfatlösung verwendet. Die Genauigkeit beträgt ± 0,3%. — *Ausführung.* Man löst die eingewogene Perchloratmenge (etwa 120 mg) in 20 ml Wasser, gibt 10 ml konz. Schwefelsäure, einige Stückchen feste Kohlensäure und 10 ml 15%ige Titan(III)-chloridlösung zu, kocht 3 min lang (wobei hin und wieder die feste Kohlensäure erneuert werden muß), kühlt im Eisbad auf Zimmertemperatur ab, titriert mit 0,1 n Ammoniumcer(IV)-sulfatlösung nach Zusatz von 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminsulfonsäurelösung als Indicator bis die Lösung nahezu farblos ist. Der Endpunkt ist eine Purpurfärbung, die mindestens 1 min bestehen bleibt. Eine Blindbestimmung ohne das zu bestimmende Perchlorat ist notwendig. Etwa anwesendes Chlorat wird mit dem Perchlorat mitbestimmt. K. BRODERSEN.

[1] Chem. and Ind. **1954**, 1002—1003. Queen Mary Coll., London E. 1.

Bestimmung von Jodsäure neben Brom- und Chlorsäure. L. Szekeres[1] beobachtet, daß verdünnter Alkohol mit NaOJ nicht, mit NaOBr und NaOCl aber rasch unter Bildung von Cl^- bzw. Br^- reagiert. Die hierauf beruhende Bestimmung von Jodsäure neben Brom- und Chlorsäure wird in folgender Weise durchgeführt. Die die Halogenat-Ionen enthaltende Lösung wird mit 0,5 g KBr und 3 ml 10%iger Salzsäure versetzt; dabei werden ClO_3^- und BrO_3^- zu Cl_2 bzw. Br_2 reduziert, HJO_3 wird nicht, oder nur in untergeordneter Menge angegriffen. Nach einigen Minuten werden in kleinen Anteilen 5 g $NaHCO_3$ zugegeben. Es entstehen BrO^- und ClO^-; etwa aus Jodat entstandenes Jod wird durch BrO^- zu JO_3^- zurückoxydiert. Die noch festes $NaHCO_3$ enthaltende Lösung wird mit 10 ml Alkohol 15 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird verdünnt und nach Zugabe von 0,5—1 g KJ und 10 ml konz. Salzsäure wird das freigesetzte Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Statt Alkohol kann mit demselben Erfolg Na-formiat verwendet werden (30 ml 0,2%ige Lösung); das Reaktionsgemisch wird dann ohne Erwärmen stehen gelassen. Die Ergebnisse sind um 1—2% kleiner als die berechneten, wahrscheinlich darum, weil HBr in salzsaurer Lösung HJO_3 stark reduziert und die Regenerierung in alkoholischem Medium durch HOBr in der relativ konzentrierten Lösung nur 98—99% beträgt. In einem 2. Teil der Probe bestimmt man die Summe $BrO_3^- + JO_3^-$ jodometrisch. Chlorat kann schließlich nach H. Ditz[2] ermittelt werden. J. Plank.

Über die Bestimmung von Perjodsäure in stark gefärbten Lösungen berichten M. A. Smith und B. R. Willeford jr.[3]. Das Problem ergab sich bei der Bestimmung von Flavonolen und verwandten Verbindungen, z. B. Quercetin, mit Perjodsäure, wobei stark gefärbte Lösungen entstehen, in denen JO_4^- nicht auf übliche Weise ermittelt werden kann. Die Arbeitsweise der Verf. besteht darin, daß Perjodat durch Ionenaustausch an Amberlite IRA-400 (Acetatform) gebunden und nach Auswaschen der Verunreinigungen mit 5%iger Kaliumhydroxydlösung eluiert wird. Im Eluat wird dann die Perjodsäure arsenometrisch bestimmt.
H. Sperlich.

Eisen. *Eine modifizierte Dead stop-Schaltung zur Titration von Eisen(II) mit Kaliumdichromat in n Lösungen* beschreiben R. E. Collier und D. J. Fricker[4]. Während bei der üblichen Methode der Äquivalenzpunkt durch keinerlei Anzeichen vorangezeigt und daher leicht übertitriert wird, verwenden Verf. eine Anordnung, in der es möglich ist, nicht allein den Stromanstieg bzw. -abfall beim Durchgang durch den Äquivalenzpunkt zu messen, sondern bei der auch (einfach durch Umlegen eines entsprechenden Schalters und mit sinngemäß eingebauten Widerständen) das Galvanometer (Cambridge Instrument Co., 800 Ohm) als Spannungsanzeiger den Elektroden parallel geschaltet werden kann, so daß die an den Elektroden anliegende Potentialdifferenz ablesbar ist. Zur Titration wird einfach so lange Dichromatlösung zugesetzt, bis die Potentialdifferenz auf etwa 50 mV angestiegen ist, dann wird auf Dead-stop umgeschaltet (starker Stromfluß) und tropfenweise bis zum Stromabfall weiter titriert. Die Anordnung ist besonders zur Titration in relativ höher konzentrierten Lösungen (etwa 1 n) geeignet. K. Cruse.

---

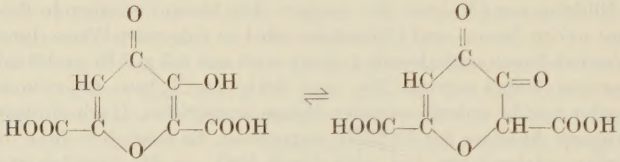
[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 108—110 (1954) [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.). Agrar. Univ., Budapest.

[2] Chemiker-Zeitung **25**, 727 (1901); vgl. diese Z. **45**, 532 (1906).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 751—753 (1954). Bucknell Univ., Lewisburg, Pa. (USA).

[4] Analyst (London) **78**, 440—442 (1953). Min. Agricult., Fisheries, Starcross, Exeter, Devon (England).

G. Mannelli und R. Biffoli[1] untersuchen *die Eignung der Mekonsäure für die colorimetrische Bestimmung des Eisens.* Die Säure von der Formel



bildet mit Fe^{III} eine rot gefärbte Komplexverbindung der Zusammensetzung Fe-(Mek)$^{2+}$. Bei p_H 1 gilt das Beersche Gesetz für Mengen von 0—30 μg Fe/ml. — Zur Messung wurde die Lösung des Eisen(III)-salzes mit 2 ml 2 n Salzsäure und 5 ml einer 0,01 n Lösung der Mekonsäure versetzt, auf 20 ml verdünnt und dann bei 475 mμ colorimetriert. Wird die Bestimmung im 50 ml-Nessler-Zylinder ausgeführt, dann erreicht man eine Empfindlichkeit von 1 : 5000000; auf der Tüpfelplatte können noch 0,5 μg bei einer Konzentration von 1 : 400000 erkannt werden.

Als colorimetrisches Reagens für zweiwertiges Eisen verwenden A. K. Majumdar und B. Sen[2] *5,6-Benzochinaldins ure.* Diese bildet mit Fe^{II} die rote Komplexverbindung $(C_{14}H_8O_2N)_2Fe \cdot 3H_2O$, die in Alkalicyanid unter Intensivierung der Farbe leicht löslich ist, wobei die Verbindung $[Fe(C_{14}H_8O_2N)_2(CN)_2]M_2$ entsteht. Um eine Oxydation von Fe^{2+} zu verhindern, wird Hydroxylammoniumchlorid zugegeben. Bei Verwendung eines Lumetrons mit einer 16 ml-Zelle liegt das Maximum der Absorption bei 515 mμ, bei einem photoelektrischen Colorimeter nach Klett-Summerson mit 15 ml-Zelle bei 520 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,4—20 μg/ml (Lumetron), bzw. 5—50 μg/ml (Kle t) erfüllt. Die kleinsten Fehler ergeben sich bei einer Konzentration von 2,4—14 μg/ml Fe. Die Farbe, die sich sehr schnell entwickelt, ist 1 Std beständig. Die Temperatur soll nicht höher als 35° C sein. G. Denk.

Über eine UV-spektrophotometrische Eisenbestimmung als Eisen(III)-sulfatkomplex berichten R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla[3]. *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve werden steigende Mengen Eisen(III)-sulfattestlösung (0 bis 1,6 mg Fe) in 100 ml-Meßkolben mit 10,0 ml konz. Schwefelsäure und 7 ml 70%iger Überchlorsäure versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Absorption bei 320 mμ im Beckman-Spektrophotometer, Mod. DU, in 10 mm-Quarzküvetten gegen Blindansatz ohne Schwefelsäurezusatz gemessen. Diese Methode wird als Differenzmethode bezeichnet. Daneben wurden Messungen in gewöhnlicher Weise mit Wasser als Bezugswert ausgeführt („Composite"-Methode). — Der Eisen(III)-sulfatkomplex ist über 24 Std beständig, zeigt aber einen geringen Temperatureinfluß. Im Bereich von 20—30° C ergibt eine Änderung von 1° C einen Konzentrationsfehler von 0,6%. Die Schwefelsäurezugabe soll möglichst genau eingehalten werden, während die Überchlorsäuremenge zwischen 5—10 ml schwanken darf, ohne die Meßwerte zu beeinflussen. 2 g Ni, sowie 1 g Zn, Co, Al, Mn, Mg, in 100 ml stören die Bestimmung bei der Differenzmethode nicht, bei der Composite-Methode nur wenig. Die Anwesenheit von 100% Cu täuscht bei 305 mμ (Absorptionsmaximum) einen Eisengehalt von 0,055% vor, während bei 320 mμ der Fehler nur noch 0,012% beträgt. Es ist daher zweckmäßig, bei sehr kleinen Eisengehalten das

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 168—172 (1954). Univ. Florenz (Italien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 529—535 (1953). College Engin. Technol., Calcutta (Indien).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 284—288 (1953). Sylvana Electric Products Inc., Kew Gardens, N.Y. (USA).

Cu zusammen mit dem Pb elektrolytisch abzuscheiden. 2,5 mg Cr, 5 mg V und Mo, 4 mg Ti stören bei der Differenzmethode nicht, wenn man die Lösung mit mehreren Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und anschließend gut verkocht. Eine Reihe verschiedener Standardproben (Rein-Nickel, Elektrolyt-Mangan, Al- und Zn-Legierungen, Mn und P-Bronzen) mit Fe-Gehalten von 0,03—1,5% wurden nach der Differenzmethode untersucht. Die Abweichung von den Sollwerten lag zwischen 0 und 0,03%, während sie bei der Composite-Methode zwischen 0 und 0,07 betrug. Es wird auch auf die Möglichkeit der Bestimmung größerer Eisenmengen (bis etwa 15%) hingewiesen, hier lag der Fehler bei etwa 0,1%. H. Pohl.

Zur Trennung der Phosphorsäure von Eisen(III) mittels Kationenaustauschharzen macht Y. Yoshino[1] neue Angaben. Bekanntlich ist die quantitative Abtrennung der Phosphorsäure um so unvollständiger, je größer die Menge an vorhandenem Eisen(III) ist. Wird aber das Eisen(III) vor dem Ionenaustausch zu Eisen(II) reduziert, so gelingt die quantitative Abtrennung der Phosphorsäure selbst bei größten Eisenüberschüssen. Zu dieser Reduktion empfiehlt Verf. Schwefeldioxyd. — *Vorschrift.* Die Flüssigkeit (z. B. 10 ml 0,1 m $FeCl_3$-Lösung und bestimmte Mengen 0,1 m KH_2PO_4-Lösung) wird mit $^1/_{10}$ ihres Gesamtvolumens an n Salzsäure versetzt. In die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung wird ein lebhafter Schwefeldioxydstrom 30 min eingeleitet, dann wird über den Kationenaustauscher (Amberlite IR 120, 50—100 mesh, Na-Form) mit 1—2 ml/min Auslaufgeschwindigkeit filtriert. Aus dem Durchlauf nebst Waschwässern wird überschüssiges SO_2 unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln größtenteils ausgekocht. Reste davon werden durch Brom beseitigt, dessen geringer Überschuß durch erneutes Kochen vertrieben wird. Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt nach K. Helrich und W. Rieman[2]. Eisenerze und -minerale werden sinngemäß verarbeitet. — Untersuchungen mit Hilfe von ^{32}P beweisen die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Eisen(III) und Phosphat und dessen feste Bindung an den Kationenaustauscher. R. Klement.

Die Trennung von Eisen(III) und Aluminium[3] *durch Ionenaustausch* in einer sauren rhodanidhaltigen Lösung haben H. Teicher und L. Gordon[4] *auch im Mikrogrammbereich* mit Erfolg verwendet. — *Arbeitsvorschrift.* Man gibt eine Probe der zu untersuchenden alkalischen Flüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben, der 70 ml 6 n Salzsäure enthält. Nach vorsichtigem Mischen und Abkühlen verdünnt man auf die Marke. Zu 25 ml dieser Lösung gibt man in einem 100 ml-Becherglas 4 Tropfen Bromwasser, mischt, läßt einige Minuten stehen, gibt 13,5 ml 2,5 m Kaliumrhodanidlösung dazu, bringt den p_H-Wert mit Ammoniak auf 2,0 und füllt mit 0,01 n Salzsäure in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Die Lösung darf nun bis zur Trennung an der Ionenaustauschersäule nicht länger als 3—4 Std stehen. Die Säule ist mit Amberlite IRA-400 A in der Chloridform gefüllt. Zunächst läßt man eine Vergleichslösung (25 ml 10%ige Kochsalzlösung wie die Untersuchungslösung behandelt) mit einer Geschwindigkeit von 8—10 ml/min die Säule passieren, wäscht anschließend 15 mal mit je 10 ml frisch bereiteter 0,68 m KSCN-Lösung von p_H 2 und bringt das Eluat im Meßkolben auf 250 ml. Nun kann man die Untersuchungslösung ebenso behandeln und im Eluat Aluminium photometrisch bestimmen. Die Methode erlaubt die Trennung von bis zu 200 μg Eisen von vergleichbaren Mengen Aluminium. K. Brodersen.

---

[1] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 401—403 (1953). Univ. Tokyo (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **19**, 651 (1947); vgl. diese Z. **133**, 206 (1951).

[3] Teicher, H., und L. Gordon: Analyt. Chemistry **23**, 930 (1951); vgl. diese Z. **136**, 361 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 507—512 (1953). Univ. Syracuse, N.Y. (USA).

Kobalt. *Die spektrophotometrische Bestimmung mit 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure* untersuchen W. M. Wise und W. W. Brandt[1]. Kobalt(II)-Ionen reagieren mit dem Reagens unter Bildung eines wasserlöslichen, roten Komplexes, der ein Absorptionsmaximum bei 525 mμ besitzt. Zur Kobaltbestimmung fügt man 3,00 ml Reagenslösung ($1{,}00 \cdot 10^{-2}$ m; aus 1-Naphtol-4-sulfonsäure, Natriumnitrit und Salzsäure nach Witt und Kaufmann[2]) in einem 50 ml-Meßkolben zur Kobaltlösung, verdünnt fast auf 50 ml, stellt mit 0,01 n Natronlauge auf p_H 7,0 ein, füllt dann zur Marke auf und mißt nach dem Durchmischen gegen einen Blindansatz bei 525 mμ. Die Aufstellung der Eichkurve geschieht mit Co-Testlösung. Das Beersche Gesetz ist im Bereich $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ m Co^{II} (0,24—7,5 μg Co/ml) erfüllt. Die Färbung ist 3 Monate konstant. Der Analysenfehler wird mit $\pm$ 0,02 μg Co/ml angegeben. Fe^{III}, Cu und Ni stören die Reaktion. Durch Zugabe von 0,1 m Citratlösung unter gleichzeitiger Erhöhung der Reagenskonzentration auf $1{,}00 \cdot 10^{-3}$m, lassen sich die Störungen durch Fe und Cu beseitigen, wenn deren Konzentration kleiner als 10^{-3} ist. Bei größeren Gehalten müssen Fe durch Ätherextraktion und Cu mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Bei Anwesenheit von Nickel wird dieses durch Dimethylglyoxim in genügendem Überschuß (Verbrauch auch durch Co) in bekannter Weise gefällt und entfernt; das Filtrat wird mit Schwefelsäure abgeraucht und dann wie beschrieben die Kobaltbestimmung ausgeführt. Störungen durch geringe Nickelgehalte lassen sich auch ausschalten, wenn man die Messungen bei 560 mμ durchführt. Die Empfindlichkeit wird hierbei allerdings um 20% verringert. H. Pohl.

Die colorimetrische Mikrobestimmung von Kobalt mit dem schon für Eisen und auch Kobalt vorgeschlagenen *Triphenylmethylarsoniumrhodanid* untersuchen K. W. Ellis und N. A. Gibson[3]. Das Reagens ist selektiv, die Farbtiefe des Kobaltkomplexes ist unabhängig sowohl vom Gehalt der Lösung an Triphenylmethylarsoniumchlorid als auch an Ammonrhodanid; das Lösungsmittel, o-Dichlorbenzol, ist wenig flüchtig. Die Absorptionskurve hat ein scharfes Maximum bei 627 mμ mit einer kleinen zusätzlichen Spitze bei 590 mμ. Die Absorption ist charakteristisch für das komplexe Ion $[Co(SCN)_4]^{2-}$, unabhängig vom Kation und vom Lösungsmittel. Mengen von 10—100 μg Co/ml können, auch bei Gegenwart von viel Nickel oder Mangan, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% erfaßt werden. Gestört wird die Bestimmung durch Phosphat, wenn dessen Konzentration größer als 0,05 n, von Nitrat, Chlorid und Sulfat, wenn deren Konzentration größer als 2 n ist und von mehr als 0,1 n Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure. Fe^{III} kann durch NaF, Cu durch Thiosulfat und Mo^{V} durch Oxydation oder Reduktion unschädlich gemacht werden. Chrom muß entfernt werden, wenn seine Menge mehr als 10mal größer als die des Kobalts ist. — *Ausführung.* Aus einer Mischung aus 10 ml der Kobaltsalzlösung (mit 10—100 μg/ml und dem p_H-Wert 1—4), 1 ml einer 2%igen Triphenylmethylarsoniumchloridlösung und 1 ml 25%iger NH_4SCN-Lösung wird $[(C_6H_5)_3CH_3As]_2[Co(SCN)_4]$ mit 5 ml o-Dichlorbenzol ausgeschüttelt; die organische Lösung wird durch einen Glasfiltertiegel Nr. 2 filtriert. Der wäßrige Anteil wird noch einmal mit o-Dichlorbenzol ausgeschüttelt, dann 1 ml Triphenylmethylarsoniumchloridlösung hinzugegeben und noch zweimal mit dem Extraktionsmittel ausgeschüttelt. Nachdem das Ausschütteln nochmals wiederholt wurde, werden die Filtrate in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und gegen eine Blindprobe im Photometer mit 1 cm-Zelle mit orangerotem Filter (Spekker-Filter 607) colorimetriert. Die Färbung ist länger als 24 Std beständig. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Kobalt aufgestellt. G. Denk.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 693—697 (1954). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3160 (1891).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 275—280 (1953). Univ. Sidney, (Australien).